

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER
WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

81. BAND, 1.-2. HEFT
FESTHEFT WOLFGANG PAULI
MIT 66 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM FEBRUAR 1950)



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1950

ODICAL

01/
7
81

10.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse

Sitzungstage:

23. II., 9. und 23. III., 27. IV., 11. V., 15. und 29. VI. 1950

Inhaltsverzeichnis

81. Band / 1.—2. Heft

	Seite
Chwala, A. Zum achtzigsten Geburtstag Wolfgang Paulis. (Geboren 11. September 1869 in Prag)	1
Abel, E. Reaktionenverflechtung	7
Breitenbach, J. W., A. Schindler und Ch. Pflug. Über die Polymerisationsfähigkeit der chloresubstituierten Äthylene	21
Bretschneider, H. und K. Biemann (unter Mitarbeit von W. Koller und W. Sachsenmaier). Über die Beziehungen zwischen Seitenkettenhydroxyl und Kern bzw. Methylaminogruppe in Phenylalkanolmethylaminen. (9. Mitt. über Studien auf dem Gebiet der Phenylalkanolamine)	31
Broda, E. und J. Erber. Mangandioxyd als Radiokolloid	53
Ebert, L. Zur Systematik von Isopolykomplexen	61
Fuchs, L. Die Bestimmung des Furfurols bei der Destillation von Pentosen und Uronsäuren mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure... ..	70
Galinovsky, F., M. Pöhm und K. Riedl. Über die Konstitution des Oxylupanins. Die Stellung der Hydroxylgruppe	77
Gruber, W. und K. Schlögl. Über Kondensationen von Cyanacetamid mit aliphatischen 1,3-Dicarbonylverbindungen (II. Mitt. über Pyridinderivate)	83
Hoffmann-Ostenhof, O. und Else Kriz. Der Einfluß von Chinonen und anderen Wirkstoffen auf die Resorption von radioaktivem Phosphat durch Hefe. (XVII. Mitt. über antibakterielle Chinone und andere Antibiotica)	90
Hüttig, G. F., H. Schreiner und R. Klein. Die zeitlichen Veränderungen der Bindungsfestigkeiten zwischen Adsorbens und Adsorptiv, erläutert an Sinterkörpern von verschiedenem Sinterungsgrad	101
Karrer, P. und P. Schneider. Einwirkungsprodukte von Vinyl-acetylenmagnesiumsalz auf β -Jonon und das Vinylhomologe C_{18} -Keton	111
Kleinert, Th. und V. Mößmer. Heterogener Celluloseabbau. (II. Mitt.: Über den milden oxydativen Abbau mittels Toluolsulfonchloramid-Natrium)	118

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

WOLFGANG PAULI,

dem Mitbegründer und unermüdlichen Förderer
der physikalischen Chemie der Kolloide, widmen
Schüler, Freunde und Verehrer zu seinem
80. Geburtstage dieses

FESTHEFT

als Zeichen ihrer Dankbarkeit und Verehrung.

Zum achtzigsten Geburtstag Wolfgang Paulis.

(Geboren 11. September 1869 in Prag.)

Von
A. Chwala.

Aus dem Institut für Technologie organischer Stoffe der Technischen
Hochschule in Wien.

(Eingelangt am 11. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jan. 1950.)

Wenn der Schreiber dieser Zeilen eingeladen wurde, für das vorliegende, zu Ehren *Wolfgang Paulis* herausgekommene Festheft mit wissenschaftlichen Originalbeiträgen einiger seiner Schüler und Freunde ein kurzes Geleitwort zu verfassen, so verdankt er diese Auszeichnung eher dem Umstande, daß er als dankbarer Verehrer *Paulischer* Lehren diese in neue Wissens- und Forschungsgebiete einzuführen versuchte, als daß er sich als einen engeren Schüler *Paulis* bezeichnen dürfte. Wie dankbar ist er für das Glück, den von ihm stets Verehrten heute Freund nennen zu dürfen! —

Pauli kam, wie der große *Helmholtz*, von der Medizin. Aus dem Arzte *Helmholtz* wurde ein großer Physiker, aus dem Arzte *Pauli* ein großer bahnbrechender Chemiker.

Erstaunlich, wie geschickt der Arzt *Pauli* seine chemische Entwicklung aus dem Grenzgebiete der Chemie und Physik, beide beherrschend, das ist aus der „physikalischen Chemie“, nahm und wie er sehr bald in einem überaus wichtigen Teilgebiet derselben, in der vor 40 bis 50 Jahren erst im Entstehen begriffenen exakten Kolloidchemie, die meisten seiner Zeitgenossen und Gleichstrebenden überflügelte, wie dies nur ein Genie vermag. Er lehrte die grundlegende Beobachtung der Wanderungsumkehr der nativen Proteine im elektrischen Felde bei Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration und wies die freie Ladung der Eiweißkörper nach; er schuf eine ganz neue Elektrochemie der Kolloide und begründete die

Theorie, daß die Aufladung der Kolloidteilchen — zumindest einer großen Zahl der Molekülkolloide und aller elektrokratischen Kolloide — auf der elektrolytischen Dissoziation von an der Oberfläche der Kolloidteilchen chemisch gebundenen Komplexverbindungen beruht. Ihm verdanken wir sowohl diese allgemeine Theorie der ionogenen aufladenden Komplexe, wie auch die Erkenntnis der Konstitution des Goldsols, das bis dahin als nur aus reinem elementarem Gold bestehend galt (nach *Zsigmondy*), sowie anschließend anderer Edelmetallsole und der Schwefelsole. Auch die Konstitution des kolloiden Schwefels hat *Pauli* vollständig aufgeklärt, wobei von ihm Thiosulfatanionen als aufladende und stabilisierende Komplexe festgestellt und die von *H. Freundlich* als wesentlich angenommenen Pentathionationen als entfernbar erkannt wurden. *Pauli* verdanken wir mit einem Wort die ersten Erkenntnisse über exakte Zusammenhänge zwischen der Konstitution, dem Aufbau der Kolloide und ihrer Stabilität, sowie ihrem chemisch-physikalischen Verhalten — ihm verdanken wir die grundlegende, erste „*Strukturchemie der Kolloide*“!

Er vermochte dies alles kraft seiner Intuition, wie auch seiner nicht minder bewundernswerten Experimentiertechnik zu schaffen. Niemandem vorher gelang es, so hoch gereinigte und so konzentrierte Sole der Edelmetalle, von Hydroxyden, Sulfiden und Eiweißstoffen herzustellen, wie ihm. Er bereicherte die kolloide Experimentiertechnik mit der von ihm, gemeinsam mit dem Nobelpreisträger *K. Landsteiner*, erdachten und erfundenen elektrischen Überführungsapparatur, ferner mit seinen bekannten Elektrodialyse- und Elektrodekantationsapparaten.

Die Verwendung dieser Apparate und Methoden ermöglichte nicht nur die Reinigung von Eiweißkörpern; diese Reinigungsmethoden wurden über Veranlassung *Paulis* von *M. Samec* auch auf die Stärke übertragen. Diese Entwicklung führte zu so wirksamen Verfahren der elektrischen Reinigung und Konzentrierung der elektrokratischen Kolloide, daß diese auf fast hundertprozentige Reinheit gebracht werden konnten, sowie zur Isolierung und zum direkten Konstitutionsnachweis der Komplexe in Edelmetallsolen, oxydischen und sulfidischen Solen, ferner auch in Pektinsolen. Stärkederivate wurden elektrochemisch-konstitutiv untersucht. *Pauli* wies Uronsäure als regelmäßigen biologischen Anteil der höheren Kehlhydrate nach. Von ihm stammt die Analyse des Schutzkolloidmechanismus. Die durch seine Elektrodekantationsmethode ermöglichte erstmalige Herstellung reiner geschützter Kolloide zeigte, wie man den Überschuß der schützenden Hydrophilen entfernen konnte. Er brachte den Nachweis und die Aufklärung einer typischen Flockungs-

reaktion der reinsten zwitterionischen wasserlöslichen Proteine mit reinsten elektrokratischen, positiven und negativen Proteinkolloiden und des Mechanismus der Schutzwirkung der Proteine durch begleitende oder zugesetzte Elektrolyte.

Schon im Jahre 1897 hat *Pauli* die Gleichung für den zeitlichen Ablauf des Quellungsvorganges abgeleitet, die später wiederholt bestätigt wurde und durch *Terzaghi* eine wichtige Anwendung auf die Alterungsvorgänge in Baumaterialien fand.

Seine wissenschaftlichen Publikationen gehen in die vielen Hunderte. Seine Bücher: Physikalische Chemie im Dienste der Medizin (New York 1907), Kolloidchemie der Eiweißkörper (1920, 2. Aufl. mit *E. Valko* 1933) und Elektrochemie der Kolloide (1929 mit *E. Valko*) sind Marksteine der modernen Kolloidchemie. Einer seiner hervorragendsten Schüler, *E. Valko*, hat im Septemberheft 1949 der Österreichischen Chemiker-Zeitung eine knappe aber vorzügliche Studie über *Wolfgang Paulis* Lebenswerk veröffentlicht, von dem viele der Meinung sind, es sei des Nobelpreises würdig.

Sein ganzes Leben war vom Drang nach Erkenntnis erfüllt. Schon als Knabe zeigte er Vorliebe und geradezu wissenschaftliches Interesse für Physik und Chemie. In seinen ersten Studienjahren an der Universität Prag verbrachte *Pauli* jeden freien Augenblick im Physikalischen Institut bei dem berühmten Physiker *Ernst Mach*, der sein Lehrer und großes Vorbild wurde und ihm bis zu seinem Ende ein väterlicher Freund blieb. *Mach* legte auch damals schon der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien wiederholt kurze Mitteilungen über die Ergebnisse der Arbeiten des jungen *Pauli* vor.

Der äußere Lebensweg *Paulis* führte ihn dann vom Assistenten an der Wiener Universität zum Leiter eines eigens für ihn geschaffenen Instituts für physikalisch-chemische Biologie innerhalb der medizinischen Fakultät an der Wiener Universität und schließlich zum Ordinarius für medizinische Kolloidchemie und Vorstand des hierfür neuengerichteten Instituts in Wien, das eine starke Anziehungskraft auf zahlreiche ausländische Studenten und Forscher ausübte. Die Akademie der Wissenschaften in Wien zeichnete ihn mit dem *Haitinger*-Preis aus und wählte ihn zum korrespondierenden Mitglied. *Pauli* hat als Erster den *Leonard*-Preis der Kolloidgesellschaft erhalten. Der Verein Österreichischer Chemiker erwählte ihn zu seinem Ehrenmitglied.

Das Bild des großen Chemikers *Pauli* wäre aber unvollständig, wollte man in ihm nicht auch den Menschen ehren. Güte, unendliche Güte,

weises Verstehen alles Menschlichen und Lauterkeit der Seele sind die Grundzüge seines Charakters.

So konnte er auch schwere Jahre überwinden, wobei ihm die generöse Hilfsbereitschaft Prof. Dr. *P. Karrers*, Zürich, zu Hilfe kam.

Mit seiner zweiten Frau, *Maria Pauli-Rottler* lebt *Pauli* in glücklichster Ehe.

Seine Kinder aus erster Ehe sind der Nobelpreisträger Prof. Dr. *Wolfgang Pauli* jun. und die Schriftstellerin *Hertha Pauli*.

Der Jubilar arbeitet mit ungebrochener Schaffenskraft weiter. Möge ihm dies noch viele Jahre in voller Gesundheit gegönnt sein zum Wohle der Wissenschaft und zur Freude aller seiner vielen Freunde, Schüler und Verehrer, zu denen sich die Großzahl aller Anhänger und Bekenner der Kolloidchemie mit Dankbarkeit und Stolz rechnen darf!

Reaktionenverflechtung.

Von

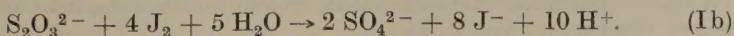
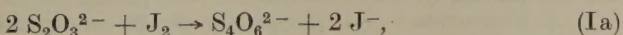
E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 15. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1949.)

Ich wähle das etwas seltsame Wort „Reaktionenverflechtung“, weil dieser Ausdruck ein geeignetes Bild geben mag von einem merkwürdigen Fall der Verkettung von Reaktionsfäden, deren Spiel schon vor Jahren meine Aufmerksamkeit weckte, und die nun zu entwirren mir möglich scheint.

Es handelt sich um ein im Grunde genommen sehr einfaches System, um das Zusammenbestehen dreier Molgattungen, von Thiosulfat, Jod und Nitrit in gemeinsamer wäßriger Lösung.

Die äußere Besonderheit dieses Systems besteht darin, daß sich in Gegenwart von Nitrit, das scheinbar unbeteiligt bleibt, Jod mit Thiosulfat nicht in gewohnter Weise titrieren läßt. Auf diesen Umstand haben erstmalig *A. Berthout* und *W. E. Berger*¹ hingewiesen, welche gefunden hatten, daß unter den genannten Bedingungen bei Titration von Jod ein wesentliches Defizit an Thiosulfat resultiert; in einer vor kurzem erschienenen eingehenden Untersuchung zeigten *R. O. Griffith* und *R. Irving*², daß in Gegenwart von Nitrit die Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod neben Tetrathionat Sulfat liefert, im Sinne der beiden Bruttoreaktionen:



In Richtung der Sulfatbildung wirkt mithin Nitrit als Katalysator³. Im Bruttoergebnis liegt eine katalytische Reaktionsablenkung vor, von Tetrathionat nach Sulfat, nicht unähnlich jener, die ich in Gemeinschaft

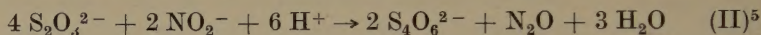
¹ J. Chim. physique **25**, 562 (1928).

² Trans. Faraday Soc. **45**, 305 (1949).

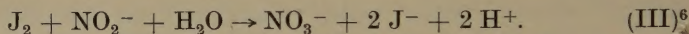
³ Über die weiteren „katalytischen“ Funktionen des Nitrits vgl. weiter unten.

mit *G. Baum*⁴ vor Jahren in einem ähnlichen System — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$ — in Gegenwart von Molybdänsäure als Katalysator aufgefunden und ausführlich untersucht habe.

Im folgenden wird versucht, das Verhalten des genannten Systems aus den Mechanismen der Einzelreaktionen abzuleiten, wie sich diese, voneinander gesondert, paarweise zwischen je zwei der drei Komponenten, Thiosulfat, Jod, Nitrit, abspielen, also aus dem Mechanismus der Reaktion zwischen Thiosulfat und Nitrit:



und dem der Reaktion zwischen Jod und Nitrit:



Griffith und *Irving*² lehnen die Möglichkeit einer solchen Behandlungsweise ab und nehmen zu einem Mechanismus Zuflucht, den ich für wenig wahrscheinlich halte. Indes, es will in der Tat zunächst scheinen, daß ein Versuch auf der vorhin genannten Grundlage in Hinblick auf die größenordnungsmäßige Verschiedenheit des zeitlichen Ablaufes von (Ia) und (Ib) einerseits — „Momentanreaktionen“ —, von (II) und (III) andererseits — Reaktionen langsamen, verfolgbaren Fortschritts⁷ — scheitern müsse, so daß es nicht möglich wäre, im Ablauf von (Ib) die Mechanismen von (II) und (III) wiederzufinden; daß dieses Argument kaum stichhaltig ist, dürfte aus den nachfolgenden Überlegungen hervorgehen.⁸

Zur Klärung der Sachlage mag es angezeigt sein, den üblichen Weg der Ableitung von Mechanismen aus experimentellen Daten zu verlassen, vielmehr zunächst einen Mechanismus zu finden und zu diskutieren, der Rechenschaft geben kann von den geschilderten eigenartigen Verhältnissen, und im nachhinein zu prüfen, wie weit ein solcher Mechanismus mit vorliegenden experimentellen Daten verträglich sei.

Ein solcher Mechanismus scheint sich mir in der Tat darzubieten,

⁴ *E. Abel* und *G. Baum*, Mh. Chem. **34**, 425 (1912). — *E. Abel*, Mh. Chem. **34**, 821 (1913); Z. Elektrochem. **18**, 705 (1912).

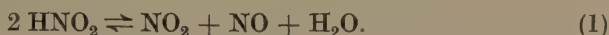
⁵ *A. Kurtenacker* und *H. Spielhaczek*, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 321 (1934). — Die unter (II) angegebene Stöchiometrie entspricht der wesentlichen Umsetzung; vgl. S. 14.

⁶ *S. Durant*, *R. O. Griffith* und *A. McKeown*, Trans. Faraday Soc. **32**, 999 (1936).

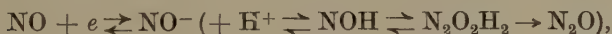
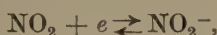
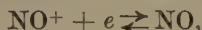
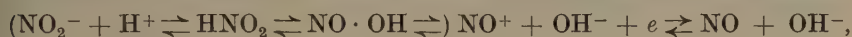
⁷ Die Reaktion zwischen Thiosulfat und Nitrit vollzieht sich in Stunden. Zu dem gleichfalls sehr langsamen Zeitmaß der Umsetzung zwischen Jod und Nitrit bemerken *Griffith* und *Irving*², auch diese Umsetzung sei „much too slow to exert any significant effect under the conditions“ der Reaktion (Ib).

⁸ Siehe auch die demnächst an gleicher Stelle erscheinende Mitteilung „Über die sogenannte *Raschigsche* Jod-Thiosulfat-Verbindung“.

und zwar in der Wirkungsweise der in Gegenwart von NO_2^- - und H^+ -Ion stets vorliegenden *salpetrigen Säure*, die in bekannter Weise mit ihren „Zerfallprodukten“ NO_2 und NO in sich äußerst schnell einstellendem Gleichgewicht steht:

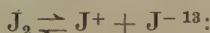


In Hinblick auf (1) ist salpetrige Säure, wie ich kürzlich zu ihrer Kinetik als Oxydants⁹ und Reduktants¹⁰ ausgeführt habe, Quelle der folgenden im Wege von electron transfer¹¹ sich ergebenden Redoxlinien:

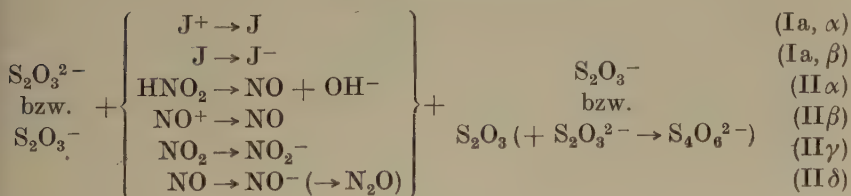


wobei der obere Pfeil Oxydations-, der untere Pfeil Reduktionsvorgängen zugeordnet ist.

Diese Elementarvorgänge führen für Umsetzungen der Linkskomponenten der Reaktionsgleichungen (I), (II) und (III)¹² zur *Möglichkeit* nachstehender Reaktionen, bei Vorschaltung des Gleichgewichtes



Oxydationsumsetzungen.



⁹ E. Abel, Mh. Chem. **80**, 379 (1949).

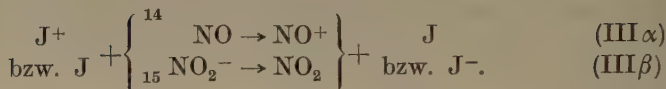
¹⁰ E. Abel, Mh. Chem., **80**, 771 (1949).

¹¹ Umsetzungen anderer Art, etwa im Sinne von $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$, werden im folgenden nicht in Betracht gezogen.

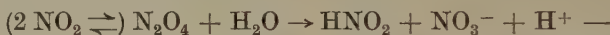
¹² Die Lage des Gleichgewichtes von (III), die durch die Gleichgewichtskonstanten $5,5 \cdot 10^{-8}$ (25°C), $3,0 \cdot 10^{-7}$ (50°C), $5,4 \cdot 10^{-7}$ (60°C) (siehe Tabelle 2) bestimmt ist, erfordert unter Umständen die Berücksichtigung der Gegenreaktion, deren Kinetik in einer demnächst an gleicher Stelle erscheinenden Mitteilung „Notiz über den Mechanismus der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodion“ ausführlich behandelt wird. Die vorliegende Publikation beschränkt sich auf die Kinetik des Links-rechts-Umsatzes.

¹³ Siehe z. B. E. Abel, Mh. Chem. **79**, 178 (1948). Evidenterweise kann in den nachfolgenden Ausführungen an Stelle obigen Gleichgewichtes auch das $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2 \text{J}$ -Gleichgewicht treten, doch ziehe ich die hier gewählte Darstellung vor.

Reduktionsumsetzungen..



In Hinblick auf die Natur der Reaktionsprodukte scheiden einzelne Reaktionslinien von vornherein aus: Da die Umsetzung (II) zwischen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und NO_2^- wohl zu N_2O , nicht aber zu NO führt, entfallen die zu NO führenden Linien (II α) und (II β) als gegenüber den Parallelwegen bei weitem zu langsame Vorgänge. Die beiden restierenden Wege (II γ) und (II δ) stellen sich automatisch auf gleiches Tempo ein, wenn anders nicht im Zuge von (1) bei Überwiegen von (II γ) doch wieder Stickoxyd, bei Überwiegen von (II δ) aber — im Wege der Hydrolyse des (1) gleichfalls entstammenden Tetroxyds



Salpetersäure zum Reaktionsprodukt würde, was beides nicht der Fall ist.

Da, wie aus der Arbeit von *Kurtenacker* und *Spielhaczek*⁵ hervorgeht, Thiosulfat durch Nitrit unter geeigneten Konzentrationsbedingungen wesentlich zu Tetrathionat und kaum zu Sulfat oxydiert wird, anderseits aber die Oxydation zu Sulfat, wie aus den nachfolgenden Ausführungen hervorgeht, der Reaktion zwischen NO_2 und S_2O_3^- (S_2O_3) vorbehalten ist, so kann geschlossen werden, daß bei isoliertem Ablauf von (II) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in Konkurrenz mit S_2O_3^- um NO_2 , S_2O_3^- in Konkurrenz mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ um NO die Oberhand gewinnt, wobei NO zu keiner höheren Oxydationsstufe als bis zu der nächsthöheren, zu S_2O_3 , zu oxydieren vermag. Demgemäß dürfte bei Reaktion (II) die Aufteilung der beiden oxydierenden Molarten NO_2 und NO zwischen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und S_2O_3^- *wesentlich* die folgende sein:



Soweit reichen von dem hier eingenommenen Standpunkt aus die möglichen Aussagen über die Mechanismen der in Rede stehenden Reaktionen im Falle ihres isolierten Ablaufes. Im Falle *gemeinsamen* Ablaufes lassen sich indessen noch weitere Schlüsse ziehen.

Die Tatsache, daß in Gegenwart der *drei* Komponenten, also bei Umsatz von (II) in Gegenwart von Jod oder bei Umsatz von (III) in Gegenwart von Thiosulfat, entgegen der Stöchiometrie von (II) N_2O -Bildung unterbleibt, beweist, daß in Gegenwart von Jod die im Rahmen

¹⁴ Der trimolare Weg über $\text{NO} + \text{OH}^-$ (siehe oben) kann außer Betracht bleiben.

¹⁵ Reaktionslinie $\text{NO}^- \rightarrow \text{NO}$ entfällt mangels vorhandenen $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$'s.

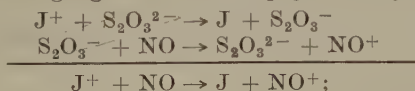
von (II) zu N_2O führende Reaktionslinie (II δ) entfällt, NO also in anderer Richtung reagiert. Im Sinne obigen Schemas kann diese Richtungsänderung keine andere sein als dahingehend, daß diesfalls NO *nicht* — oxydierend — in NO^- , sondern — reduzierend — in NO^+ übergeführt wird, (II δ) also durch (III α) ersetzt wird¹⁶. Ein anderer Ausdruck für diesen Reaktionswechsel ist die Aussage, daß die $\text{J}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+$ -Reduktion in weitem Umfange der Partnerkonzentrationen offenbar sehr viel schneller ist¹⁷ als die $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^-$ -Oxydation, wobei die $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ionen von der J_2 — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Reaktion geliefert werden.

Dieser entscheidende Reaktionswechsel bedingt ein Mehrfaches: Auf der einen Seite den — praktischen — Ausschluß des NO von der Thiosulfat-Nitrit-Reaktion, auf der anderen Seite die — praktisch — alleinige Zur-Verfügung-Stellung des NO_2 für diesen Umsatz¹⁸ und hierdurch die Ermöglichung zu Sulfatbildung, die offenbar lediglich an NO_2 , in Reaktion mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, geknüpft ist; ferner, gemessen an der Geschwindigkeit (Langsamkeit) der isolierten Thiosulfat-Nitrit-Reaktion, eine außerordentliche Beschleunigung dieses Umsatzes, da Umsetzungen mit dem von J_2 gelieferten Radikal $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ naheliegenderweise außerordentlich viel schneller verlaufen werden als mit der Molgattung $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; weiterhin, relativ zur mäßigen Geschwindigkeit der isolierten Jod-Nitrit-Reaktion, Beschleunigung auch dieser letzteren Umsetzung, verursacht durch die mit der NO_2 — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Reaktion notwendig gekoppelte Erhöhung der NO-Konzentration, die sich automatisch¹⁹ auf jenes erhöhte Niveau einstellt, das gleiches Tempo des Verlaufes der beiden Parallelreaktionen mit NO_2 und mit NO als Partner bedingt²⁰.

Es ist — und zwar unabhängig von der durch (Ib) zum Ausdruck gebrachten Reaktionsablenkung²¹ — die Verflechtung der drei Reak-

¹⁶ Ein solcher „Ersatz“ braucht selbstverständlich kein quantitativer zu sein; der größeren Durchsichtigkeit halber werden hier wie im folgenden bloß die Extremfälle in Betracht gezogen.

¹⁷ Der genannte Vorgang wird durch $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ katalysiert:



siehe Anm. 8.

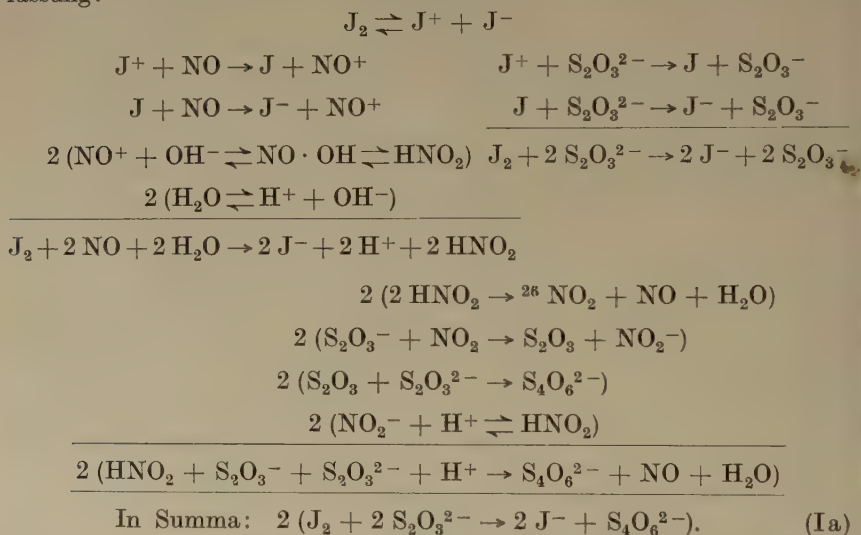
¹⁸ Soweit dieser von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ seinen Ausgang nimmt.

¹⁹ Diese Gleichheit des Tempos stellt sich automatisch ein, indem bei Wegfangung des einen der Rechtskomponenten von (I) links $\rightarrow$ rechts Verschiebung unter Erhöhung der Konzentration des anderen der Rechtskomponenten so lange erfolgt, bis die Geschwindigkeiten der beiden Parallelreaktionen mit NO_2 und mit NO als Partner eben gleich geworden sind.

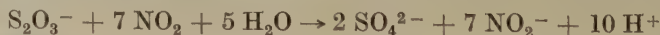
²⁰ Dies ist auch hier wieder die Bedingung für das Vorliegen der erfahrungsgemäßen Stöchiometrie.

²¹ Diese Reaktionsablenkung ist gewissermaßen nur das „Reagens“, das diese dreifache Katalyse zu erkennen erlaubt.

tionen²² zwischen Thiosulfat und Jod, zwischen Thiosulfat und Nitrit und zwischen Jod und Nitrit, die jede dieser drei Reaktionen bruttogemäß katalysiert²³; salpetrige Säure (Nitrit) spielt bruttogemäß die Rolle des Katalysators²⁴. Ein Bild der in bezug auf HNO_2 „entgegenlaufenden“ Brutto-Teilreaktionen²⁵ und der sie zusammensetzenden Einzelvorgänge, soweit keine Ablenkung eintritt, gibt die nachfolgende Zusammenfassung:



Was nun die Reaktionsablenkung (Ib) betrifft²⁷, so kann über die Stufenfolge des Brutto-Teilumsatzes



²² Katalyse der $\text{J}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -Reaktion soweit, als Reaktionsablenkung zu SO_4^{2-} nicht statthat.

²³ Die in Ann. 7 wiedergegebene Stellungnahme von Griffith und Irving ist mithin nicht stichhaltig.

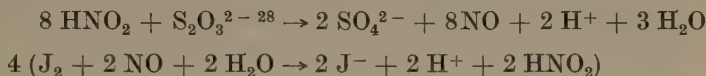
²⁴ In überholter Sprechweise könnte man auch sagen: der Katalysator HNO_2 wirkt in der Weise, daß er durch Jod zu Salpetersäure (Nitrat) oxydiert und durch Thiosulfat zu salpetriger Säure (Nitrit) reduziert (regeneriert) wird.

²⁵ Im Interesse vereinfachter Darstellung ist an dieser Stelle die begleitende Sulfatbildung nicht mit einbezogen.

²⁶ Ob bei der Schnelligkeit der obwaltenden Reaktionen im Falle gemeinsamen Ablaufes Gleichgewicht von (1) dauernd vorausgesetzt werden kann, ist wohl kaum zu entscheiden.

²⁷ Daß im Gegensatz zur Titration von Jod mit Thiosulfat Titration von Thiosulfat mit Jod auch bei Gegenwart von Nitrit glatt vor sich geht (A. Berthout und W. E. Berger¹), ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die dann jeweils äußerst geringe Konzentration an Jod Reaktion (III) nicht zur Wirksamkeit gelangen läßt.

zur Zeit wohl bloß die eine Aussage gemacht werden, daß diese aller Wahrscheinlichkeit nach über S_2O_3 führt. Von den weiteren Stufen abgesehen, zergliedert sich (Ib) in gleicher Weise wie (Ia); in Zusammenfassung aller Teilvorgänge sind es die beiden Brutto-Teilumsetzungen



in Summa: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4 \text{J}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{J}^- + 10 \text{H}^+$, (Ib)

die die HNO_2 -(NO_2^- -)Katalyse der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ -Reaktion zum Ausdruck bringen.

Zusammenfassend ist mithin zu sagen, daß in Gegenwart von Jod die Thiosulfat-Nitrit-Reaktion und in Gegenwart von Thiosulfat die Jod-Nitrit-Reaktion das Tempo der Jod-Thiosulfat-Reaktion (in Richtung nach Tetrathionat und nach Sulfat) dadurch erreichen, daß dank der Reaktionsfähigkeit der beiden Rechtskomponenten der Salpetrigsäurereaktion (1) und infolge des schnellen, der beschleunigenden Umsetzung zwischen Thiosulfat und Nitrit dienenden Tempos der Reaktion zwischen NO_2 und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ion (dargeboten von der Jod-Thiosulfat-Reaktion) das Niveau der anderen, in Richtung gegen Jod (J^+ -Ion) bevorzugt reagierenden Komponente NO automatisch so weit gehoben wird, daß auch die Jod-Nitrit-Reaktion das genannte Tempo erreicht.

Über das integrale Verhältnis der Ausmaße an Tetrathionat und Sulfat nach Aufbrauch von Thiosulfat läßt sich bei der Kompliziertheit der schnellen und in jeweils wechselnder Aufeinanderfolge sich verflechtenden Reaktionslinien kaum eine Aussage machen, doch sehe ich keinen Widerspruch gegen die von Griffith und Irving² experimentell bestimmten Verhältniszahlen. Es liegen zwei Gabelungspunkte vor: bei J_2 (J^+) mit Thiosulfat einerseits, mit Nitrit (HNO_2) andererseits als Partner, und bei S_2O_3 mit Thiosulfat einerseits, mit NO_2 andererseits als Partner. In letzterer Hinsicht ist es leicht zu verstehen, daß mit wachsender Verdünnung von Thiosulfat die Ausbeute an Sulfat wächst und das Verbrauchsverhältnis zwischen Molen Jod und Thiosulfat sich dem stöchiometrischen Verhältnisse 4 nähert. Die erstgenannte Gabelung führt zu rivalisierenden Einflüssen, indem jede der beiden vom Teilungspunkt ausgehenden Parallellinien die Sulfatbildung zu beeinflussen vermag.

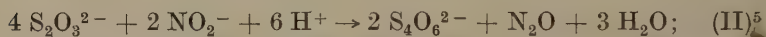
Im vorstehenden wurde versucht, die auffallende Erscheinung, daß in Gegenwart von Nitrit die Thiosulfat-Jod-Reaktion eine von der Norm

² Der Kürze halber ist die Reaktion ab $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und nicht ab S_2O_3^- angeschrieben.

abweichende Richtung nimmt, auf die Mechanismen der paarweisen Einzelreaktionen zwischen den drei Komponenten Thiosulfat, Jod und Nitrit zurückzuführen, wie dies mir im Hinblick auf anderweitige Überlegungen und Erfahrungen plausibel erscheint. Im folgenden wird an Hand vorliegender experimenteller Daten geprüft, wie weit von den drei in Spiel tretenden Umsetzungen die beiden zeitlich verfolgbaren²⁹, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ und $\text{J}_2 + \text{NO}_2^-$, die dargelegten Mechanismen zu rechtfertigen vermögen.

A.

Kinetik der Reaktion



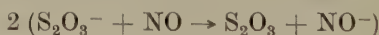
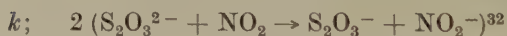
im Falle von Essigsäure-Azetat-Pufferung:



$$a - 2x \quad b - x \quad h - 3x \quad x \quad c + 3x \quad \frac{x}{2}$$

Die zugeordneten Ausdrücke bedeuten die der Zeit t entsprechenden Konzentrationen (Mole Gas), sofern a , b , h und c die bezüglichen Anfangskonzentrationen (Mole/l) sind.

Mechanismus^{30, 31}:



²⁹ Anmerkung gelegentlich der Korrektur: Inzwischen zeigten G. Dodd und R. O. Griffith [Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1949)], daß auch die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat unter Umständen zeitlich verfolgbar sei. Siehe auch Anm. 8.

³⁰ Unter alleiniger Berücksichtigung der zur Stöchiometrie (II) führenden Einzelvorgänge. Der Nebenvorgang $\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2^-$ dürfte es gemäß den obigen Ausführungen sein, der — unter geeigneten Bedingungen nur in geringem Umfange — zu Sulfat führt.

³¹ „Gleichgewichtsreaktionen“ seien an dieser Stelle nicht besonders hervorgehoben.

³² Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen.

Auf Grund dieses Mechanismus ergibt sich für (II) die nachfolgende Kinetik:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{NO}_2] = \text{prop.} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{HNO}_2]^{33} \\ &= \text{prop.}^* [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{NO}_2^-] [\text{H}^+] = k^* {}^{34} \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{NO}_2^-] [\text{AzH}]}{[\text{Az}^-]} \\ &= k^* \frac{(a-x)(b-x)(h-3x)}{c+3x} = 6k^* \frac{(\bar{a}-x)(\bar{b}-x)(\bar{h}-x)}{c+3x}, \end{aligned}$$

$$\text{wenn } \bar{a} = \frac{a}{2}, \bar{h} = \frac{h}{3}.$$

Kurtenacker und Spielhaczek⁵ hatten in ihrer sehr sorgfältigen Arbeit „Über die Bildung der Polythionate aus Thiosulfat und salpetriger Säure“, wie schon der Titel besagt, nicht die Absicht, die Kinetik obiger Reaktion zu untersuchen, doch scheint es einigermaßen möglich, diese zumindest an Hand zweier ihrer Versuche (l. c. S. 337, Tabelle 4, Nr. 30 und 31) zu prüfen, bei denen zu verschiedenen Zeiten des Versuchsaufbaues die Umsatzstöchiometrie festgestellt und mit der obigen — unbeschadet gewisser geringfügiger Störungen — so weit übereinstimmend gefunden wurde, daß an dieser Stöchiometrie kaum ein Zweifel ist³⁵.

Versuch 30; $\bar{a} = b = \bar{h} = 0,050$ (Mole/l); $c = 0,350$ (Mole/l); $p_{\text{H}} = 5,0$;

$$k^* = \frac{1}{12t} \left[\frac{3b-c}{b^2} + \frac{6x-(3b-c)}{(b-x)^2} \right].$$

Versuch 31; $\bar{a} - b = 0,050$ (Mole/l); $h = 0,024$ (Mole/l);

$c = 0,427$ (Mole/l); $p_{\text{H}} = 5,4$;

$$k^* = \frac{1}{6(b-\bar{h})t} \left[\frac{c+3\bar{h}}{b-\bar{h}} \ln \frac{\bar{h}(b-x)}{b(\bar{h}-x)} - \frac{c+3b}{b} \frac{x}{b-x} \right].$$

Tabelle 1.

Nr. 30			Nr. 31		
<i>t</i> Stunden	<i>x</i>	<i>k</i> * ³⁶	<i>t</i> Stunden	<i>x</i>	<i>k</i> * ³⁶
0,5	0,0185	38,7	0,75	0,0062	(13,7)
1,5	0,0280	38,0	4	0,0152	30,0
3,5	0,0329	30,6	27		
6	0,0364	30,6			

³³ Unter der — wohl zutreffenden — Voraussetzung, daß die Folge-reaktionen langsam genug sind, um den Bestand des Gleichgewichtes von (1) zu rechtfertigen. — Da — im stationären Zustand — dauernd ebensoviel NO₂-Mole verbraucht werden wie NO-Mole, ist [NO₂] = [NO] = prop. [HNO₂].

³⁴ In *k** sind die Gleichgewichtskonstante von (1) und die Dissoziationskonstanten von salpetriger Säure und Essigsäure enthalten.

³⁵ Daß Abweichungen von der Stöchiometrie (II), wie sie bei isolierter Reaktion eintreten, im Falle lediglich katalytischer NO₂-Wirkung unterbleiben, ist durchaus anzunehmen.

³⁶ (Mol/l)⁻¹ · Std.⁻¹; 15° C.

Es liegt mir ferne, angesichts dieser spärlichen Prüfbarkeit in diesen Rechnungsergebnissen vollauf eine Bestätigung des angenommenen Mechanismus zu sehen, anderseits aber kann ein Widerspruch gegen diesen hierin keineswegs erblickt werden.

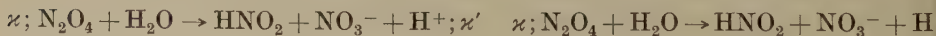
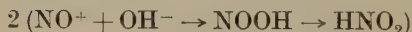
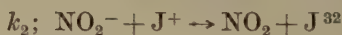
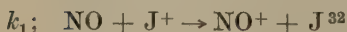
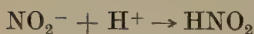
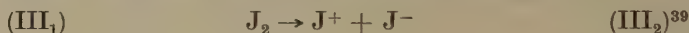
B.

Kinetik der Reaktion



Mechanismus³⁸:

Entsprechend den obigen Ausführungen zerfällt der Mechanismus in zwei Parallellinien, je nachdem NO oder NO₂⁻ Reduktans ist. Diese beiden Linien zergliedern sich in folgender Weise³¹:



Durant, Griffith und *McKeown*⁶ ordnen der genannten Reaktion einen anderen Mechanismus zu:



Obwohl experimentelle Daten zu seinen Gunsten zu sprechen scheinen, ist dieser Mechanismus von vornherein mancherlei Einwänden unterworfen. Eine Umsetzung zwischen Nitrition und molekularem Jod, wie dies nach dem erstgenannten Schritt der Fall wäre, ist wohl wenig wahrscheinlich; ähnliches gilt für die Rechts-links-Reaktion im Rahmen dieses Schrittes, abgesehen davon, daß deren Trimolarität wohl kaum zutreffen

³⁷ Bei einer weiteren Bestimmung, nach 20 Stunden, waren bereits fast 90% der Säure verbraucht.

³⁸ Siehe Anm. 12.

³⁹ Siehe die nachfolgenden Ausführungen.

dürfte. Was den zweiten Schritt anbelangt, so sprechen die Verfasser an zwei Stellen vom „equilibrium $\text{NO}_2^- + \text{J} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{J}^-$, effectively maintained in all reacting systems“; trifft dies zu, so scheint mir der angenommene Mechanismus überhaupt nicht haltbar zu sein. Auch daß Reaktion (III) H^+ -Ion unabhängig sein sollte, muß Befremden erregen. Durchsicht der Literatur zeigt, daß Nitrit oxydativ wie reduktiv so gut wie stets erst nach erfolgter Ansäuerung reagiert, was so viel bedeutet, daß Salpetrigsäure, nicht aber Nitrit die tatsächliche, oder wenigstens die überwiegend maßgebliche Reaktionskomponente ist⁴⁰. Gegen die Annahme, daß NO_2^- die maßgebliche Rolle spielt, sprechen übrigens jene Versuche der Autoren, die bei höherer Azidität durchgeführt wurden; diese fügen sich dem angenommenen Mechanismus keinesfalls ein⁴¹. Dieser führt im übrigen zu einer zweikonstantigen Geschwindigkeitsformel; in Verfolg des bekannten Zusammenhanges⁴² zwischen der Geschwindigkeit der N_2O_4 -Hydrolyse und der des Salpetrigsäurezerfalles müßte, wie die Autoren sehr wohl erkannt haben, das Verhältnis der beiden Konstanten die letztere zu berechnen erlauben. Dies ist nun aber, entgegen den Berechnungen der Autoren, nicht der Fall; unter Verwendung der nun vorliegenden thermodynamischen und thermischen Daten⁴³ erhält man eine Geschwindigkeit, die mehr als doppelt so groß ist wie jene, die wir⁴⁴ sie seinerzeit gefunden haben.

Auf Grund des oben verzeichneten Mechanismus ergibt sich für (III) die nachfolgende Kinetik:⁴⁵

Ist (J_2) der Gehalt an „analytischem“ Jod (Mol/l), so ist

$$-\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \frac{d(\text{NO}_3^-)}{dt} = [\text{J}^+] \left\{ k_1 [\text{NO}] + k_2 [\text{NO}_2^-] \right\}$$

⁴⁰ Dieser Sachverhalt bedingt, daß obiger Reaktionsweg (III₂) gegenüber dem Weg (III₁) offenbar stark zurücktritt.

⁴¹ Diesbezüglich erwähnen die genannten Verfasser die Möglichkeit des Bestandes eines anderen, also eines zweiten Mechanismus, der mit dem in vorliegender Mitteilung erörterten eine gewisse Ähnlichkeit aufweist, der jedoch von den Autoren nicht weiter verfolgt oder geprüft wird; eine Durchrechnung auf Grund der hier entwickelten Kinetik ist mangels hinreichender Mitteilung der Versuchsdaten nicht möglich.

⁴² E. Abel, H. Schmid und Mitarbeiter (S. Babad und E. Roemer), Z. physik. Chem., Abt. A **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 429 (1928); **148**, 337 (1930).

⁴³ $2 \text{HNO}_2 (\text{aq}) = \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}); \Delta F = + 2090 \text{ cal} (25^\circ \text{C}); \Delta H = + 18 260 \text{ cal}; 2 \text{NO}_2 (\text{g}) + 2 \text{J}^- = 2 \text{NO}_2^- + \text{J}_2 (\text{aq}); \Delta F = - 12 192 \text{ cal} (25^\circ \text{C}); \Delta H = - 34 920 \text{ cal}$ (G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die Freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von O. Redlich, Wien: Springer-Verlag, 1927; F. R. Bichowsky und F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1936).

⁴⁴ Anm. 42, letztes Zitat.

⁴⁵ Siehe Anm. 12.

$$= K_D \frac{[J_2]}{[J^-]} \left\{ k_1 \frac{K_1}{K_2^2 K_d^{1/2}} \frac{[H^+]^2 [NO_2^-]^2}{[N_2O_4]^{1/2}} + k_2 [NO_2^-] \right\},$$

sofern wieder K_1 die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1), K_2 jene der HNO_2 -Dissoziation bedeutet; K_D ist die Konstante der Dissoziation von J_2 zu $J^+ + J^-$, K_d die Konstante der Dissoziation $N_2O_4(aq) \rightleftharpoons 2 NO_2$.

Bildung und Verbrauch (durch Hydrolyse) von N_2O_4 bedingt die Differentialgleichung

$$\frac{d(N_2O_4)}{dt} = \left(- \frac{d(J_2)}{dt} \right) - \kappa [N_2O_4] + \kappa' [HNO_2] [H^+] [NO_3^-],^{42}$$

die nach Eintritt des quasistationären Zustandes für N_2O_4 ($[N_2O_4]_s$), dessen schnelle Einstellung vorausgesetzt werden kann, zu der Beziehung führt:

$$0 = \frac{\lambda}{[N_2O_4]_s^{1/2}} + \mu - \kappa [N_2O_4]_s + \nu$$

mit

$$\lambda = k_1 \frac{K_1 K_D}{K_2^2 K_d^{1/2}} \frac{[H^+]^2 [J_2] [NO_2^-]^2}{[J^-]}, \quad \mu = k_2 K_D \frac{[J_2] [NO_2^-]}{[J^-]},$$

$$\nu = \kappa' [HNO_2] [H^+] [NO_3^-].$$

Die aus dieser Gleichung sich ergebende Konzentration $[N_2O_4]_s$ wäre in obige Geschwindigkeitsgleichung einzusetzen.

Dieser sehr komplizierte Zusammenhang vereinfacht sich erheblich, wenn man in Verfolg obiger Ausführungen⁴⁶ Reaktionsweg (III₂) gegenüber (III₁) vernachlässigt und die Gegenreaktion der Hydrolyse von N_2O_4 außer Betracht läßt, was sicherlich in weitem Umfang der Versuchsbedingungen zulässig ist. Dann ist

$$[N_2O_4]_s^{1/2} = \left(\frac{\lambda}{\kappa} \right)^{1/3}$$

und

$$- \frac{d(J_2)}{dt} = \kappa^{1/3} \lambda^{2/3} = \kappa^{1/3} \left(k_1 \frac{K_1 K_D}{K_2^2 K_d^{1/2}} \right)^{2/3} \left(\frac{[H^+]^2 [J_2] [NO_2^-]^2}{[J^-]} \right)^{2/3}$$

$$= \varrho \left(\frac{[J_3^-] [NO_2^-]^2}{[J^-]^2} \right)^{2/3},$$

wo

$$\varrho = \kappa^{1/3} \left(k_1 \frac{K_1 K_D K_J}{K_2^2 K_d^{1/2}} [H^+]^2 \right)^{2/3},$$

$$K_J = \frac{[J_2] [J^-]}{[J_3^-]}.$$

Zur Prüfung dieses Zusammenhanges an Hand der Versuche von *Durant*, *Griffith* und *McKeown* sei $[H^+]$ in den Koeffizienten ϱ mit einbezogen, da die Reaktion nur in einem recht engen $[H^+]$ -Ionenintervall zeitlich verfolgt werden konnte, wobei, wie die Autoren aus-

⁴⁶ Siehe S. 17 und Anm. 40.

drücklich hervorheben, Zusatz von Neutralsalzen dieses Intervall beträchtlich einschränkte. Neben diesem Umstande sei behufs Bewertung der aus Tabelle 2⁴⁷ zu ziehenden Schlußfolgerung hervorgehoben, daß nach der Art der Berechnung kaum mehr als eine größenordnungsmäßige „Konstanz“ von ϱ erwartet werden kann; nicht nur, daß Reaktionslinie (III₂) vernachlässigt werden mußte, daß die Geschwindigkeit der Gegenreaktion der Hydrolyse von N_2O_4 keine Berücksichtigung fand, daß die H^+ -Konzentration als praktisch konstant angenommen wurde — die zugeordneten Gehalte an Jod⁴⁸ sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten und das Reaktionsausmaß sind von den Autoren nicht angegeben worden, und so mußten die erforderlichen Daten aus einem von den Autoren allein registrierten, lediglich Mittelwerte enthaltenden Ausdruck rückberechnet werden⁴⁹.

Tabelle 2.
 $(\text{NO}_3^-)_0 = 0$; $\mu = 0,7^{.50}$

$t = 50^\circ \text{C}$				$t = 60^\circ \text{C}$			
$\frac{(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{(\text{KH}_2\text{PO}_4)}$	$(\text{NO}_2^-)_0$	$(\text{J}^-)_0$	$\varrho \cdot 10^5$	$\frac{(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{(\text{KH}_2\text{PO}_4)}$	$(\text{NO}_2^-)_0$	$(\text{J}^-)_0$	$\varrho \cdot 10^5$
$\frac{0,1}{0,1}$	0,3614	0,035	1,03	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1810	0,045	2,16
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,03	1,05	$\frac{0,1}{0,2}$	0,1807	0,05	2,74
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,035	1,00	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1810	0,06	2,42
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,04	0,94	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,07	2,27
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,045	0,87	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,08	1,92
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,05	0,81	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,09	1,67
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,06	0,64	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,10	1,45

⁴⁷ Sie enthält, der Zusammenstellung der Autoren folgend, jene Versuche, die unter Ausschluß von NO_3^- -Vorlage durchgeführt wurden, bei denen also die Gegenreaktionen (siehe oben und Anm. 12) praktisch unberücksichtigt bleiben konnten; ausgenommen sind nur jene Versuche, bei denen die Rückrechnung aus Mittelwerten (siehe oben) zu sichtlichen Unmöglichkeiten führt; dies ist insbesondere für J^- -Konzentrationen der Fall bei oder interhalb 0,01 n.

⁴⁸ Ich finde bloß die eine für vorliegende Zwecke nicht hinreichende Angabe: „The initial iodine content was 0,0027 M or 0,001 M in most cases“.

⁴⁹ Der aus Tabelle 2 ersichtliche Gang von ϱ geht dem Gange der

Im übrigen sei ad Tabelle 2 derselbe Standpunkt vertreten wie ad Tabelle 1: ein Widerspruch gegen den angenommenen Mechanismus, für den viele Argumente sprechen, scheint nicht vorzuliegen.

Zusammenfassung.

Die auffällige Reaktionsablenkung der wohlbekannten Jod-Thiosulfat-Reaktion in Richtung nach Sulfatbildung bei Gegenwart von Nitrit wird auf Verflechtung der drei Reaktionen zwischen Jod und Thiosulfat, zwischen Thiosulfat und Nitrit und zwischen Jod und Nitrit zurückgeführt. Diese Verflechtung katalysiert bruttogemäß die beiden letztgenannten, bei isoliertem Ablauf sehr langsamen Reaktionen in solcher Weise, daß sie mit dem Tempo der sehr schnellen Jod-Thiosulfat-Reaktion Schritt zu halten vermögen. Ein allgemeiner, einheitlicher Mechanismus, der sich aus bewährten Gesichtspunkten zu ergeben scheint, wird sowohl der Umsetzung zwischen Thiosulfat und Nitrit als jener zwischen Jod und Nitrit zugeordnet. An Hand vorliegender experimenteller Daten werden beide Mechanismen geprüft.

errechneten Reaktionsgeschwindigkeit $\left(-\frac{d(J_2)}{dt}; \text{ in der Bezeichnungsweise der Autoren } -\frac{d[\Sigma J_2]}{dt}\right)$ parallel, was in Hinblick auf den unerläßlichen Umweg der Berechnungsart keineswegs auffallend ist.

⁵⁰ Ionale Konzentration.

Über die Polymerisationsfähigkeit der chloresubstituierten Äthylene.

Von

J. W. Breitenbach, A. Schindler und Ch. Pflug.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die kinetische Untersuchung der Polymerisation des Vinylchlorids, die wir in einem größeren Umfang durchgeführt haben¹, ließ es uns wünschenswert erscheinen, uns auch über die Polymerisationsfähigkeit der mehrfach chloresubstituierten Äthylene einen Überblick zu verschaffen².

Zur Polymerisation verwendet wurden Substanzen, die aus den reinsten erhältlichen Handelsprodukten durch fraktionierte Destillation gewonnen wurden. Cis- und trans-Dichloräthylen wurden durch sorgfältige Fraktionierung in einer Jantzen-Kolonne getrennt. Die physikalischen Daten der verwendeten Stoffe sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Physikalische Daten der verwendeten Chloräthylene.

	Kp ₇₆₀	d ₂₀	n _D ²⁰	n _D ²⁰
1,1-Dichloräthylen	31,8	1,2396	1,4217	1,4246
1,2-trans-Dichloräthylen	47,6	1,2544	1,4426	1,4457
1,2-cis-Dichloräthylen	60,2	1,2820	1,4453	1,4484
Trichloräthylen	86,8	1,4644	1,4738	1,4773
Tetrachloräthylen	121,4	1,6220	1,5014	1,5052

Die gereinigten Substanzen wurden im Dunkeln aufbewahrt und vor ihrer Verwendung zweimal unter sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwerfung eines kleinen Vor- und Nachlaufs destilliert.

¹ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 80, 429 (1949).

² Zur Polymerisation des 1,1-Dichloräthylens vgl. H. Staudinger und W. Feisst, Helv. chim. Acta 13, 832 (1930), sowie Wiley, U. S. P. 2160903 (1939) und folgende.

Die Polymerisation wurde unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Verunreinigungen, besonders von Sauerstoff- und Wasserspuren, vorgenommen (Einschmelzung im Hochvakuum).

1. Thermische und peroxyd-angeregte Polymerisation.

Es wurden Polymerisationsversuche an den reinen Substanzen und mit Zusatz von Benzoylperoxyd, am trans-Dichloräthylen auch mit Zusatz von o-Brombenzoylperoxyd und mit photochemischer Anregung durchgeführt. Die Ergebnisse der vergleichenden Versuche sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. Polymerisation der chloresubstituierten Äthylene.

Monomeres	Polymerisationsdauer in Stunden	Ohne Peroxyd		Mit Benzoylperoxyd			
		bei 90°	bei 150°	bei 50°		bei 90°	
		% Um- satz	% Um- satz	Mole Per- oxyd/Mol Monomeres · 10 ³	% Um- satz	Mole Per- oxyd/Mol Monomeres · 10 ³	% Um- satz
Vinylchlorid	14	0	—	0,5	39,5	—	—
	14	0	—	0,98	68,5	—	—
1,1-Dichloräthylen	14	< 0,05	—	1,04	27,5	—	—
1,2-trans-Dichlor- äthylen.....	15	0	0 ³	0,39	0	10,4	46,5
1,2-cis-Dichlor- äthylen.....	14	0	0	0,51	0	10,2	43,7
Trichloräthylen...	14	0	—	0,49	0	10,0	33,5
Tetrachloräthylen.	14	—	0	0,52	0	9,97	0 ³

Bei Abwesenheit von Peroxyden treten keine merklichen Unterschiede bezüglich des Polymerisationsverhaltens auf. Keine von den untersuchten Substanzen kann in merklichem Ausmaß thermisch zur Polymerisation angeregt werden. Vinylchlorid und in noch viel stärkerem Ausmaß 1,1-Dichloräthylen (Vinylidenchlorid) sind gegen Sauerstoff empfindlich. Schon bei Gegenwart von Sauerstoffspuren werden beim Erwärmen geringe Mengen des Polymeren als eine weiße Trübung gebildet. Besonders bei 1,1-Dichloräthylen ist es schwierig, ein thermisch völlig stabiles Monomeres zu erhalten. Die Behandlung des Monomeren mit Aluminiumoxyd zur Peroxydentfernung bewährte sich hier am besten.

Bei Anregung mit Benzoylperoxyd lassen sich zunächst drei Gruppen unterscheiden. Vinylchlorid und Vinylidenchlorid geben mit viel größerer Geschwindigkeit als die anderen Substanzen hochpolymere, im Monomeren

³ Beim Abdestillieren des Monomeren wurden zwar keine wägbaren Mengen Polymeres erhalten, es trat aber der für die Dimeren charakteristische Geruch auf. Es ist also spurenweise Polymerisation eingetreten.

unlösliche Produkte. Für die Polyvinylidenchloride ist es uns überhaupt nicht gelungen, ein brauchbares Lösungsmittel zu finden, weswegen wir auch vorderhand von einer weiteren kinetischen Untersuchung der Vinylidenchloridpolymerisation abgesehen haben.

Die Polymerisation der 1,2-Dichloräthylene und des Trichloräthylens gibt bei höheren Temperaturen flüssige, mit dem Monomeren mischbare Produkte. Die flüssigen Polymerisate der 1,2-Dichloräthylene und des Trichloräthylens ließen sich im Wasserstrahlvakuum bei 100° vom Monomeren befreien und bei 1 Torr praktisch zur Gänze destillieren. Die Molgewichte (kryoskopisch in Benzol), Chlorgehalte und Brechungsindizes der destillierten Produkte sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Molgewicht, Chlorgehalte und Brechungsindizes der destillierten Polymeren.

Monomeres	Molgewichte		Chlorgehalte		Brechungs- index n_D^{20}
	gefunden	theoretisch	gefunden ⁴	theoretisch	
1,2-trans-Dichloräthylen..	220	193,9	71,0	73,14	1,5284
1,2-cis-Dichloräthylen....	193	193,9	71,4	73,14	1,5181
Trichloräthylen	257	262,8	78,6	80,95	1,5454

Wie das Molgewicht zeigt, handelt es sich um dimere Produkte. Der Chlorfehlbetrag zeigt, daß in den Destillaten auch noch die Zersetzungsprodukte des Benzoylperoxyds enthalten sind. Wenn man die mit großer Wahrscheinlichkeit zutreffende Annahme macht, daß bei 90° nach 14 Stunden das Peroxyd völlig zersetzt ist, so ergibt sich, daß durch eine Peroxydmolekel etwa 22 Molekel dimeres 1,2-Dichloräthylen und etwa 17 Molekel dimeres Trichloräthylen gebildet werden. Um den Mechanismus dieses Dimerisierungsvorganges aufzuklären, wäre eine genaue Untersuchung der Peroxydzersetzungsprodukte notwendig. Es könnte eine entsprechende Anzahl der dimeren Molekel ein Peroxydbruchstück chemisch gebunden enthalten und man müßte dann zur Erklärung des hohen Dimerisationsumsatzes eine entsprechend häufig stattfindende Übertragungsreaktion auf der Stufe des Dimeren vor dem Kettenabbruch annehmen. Die andere Möglichkeit ist, daß die Polymerisationsanregung durch das Peroxyd eine katalytische ist, wobei natürlich keine Dimeren mit chemisch gebundenen Peroxydbruchstücken entstehen würden.

⁴ Alle in dieser Arbeit angegebenen Chloresanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts von Herrn H. Wagner ausgeführt. Die Substanzen wurden im modifizierten Spiralrohr nach Pregl verbrannt und das Chlor in neutralem Wasserstoffperoxyd absorbiert. Die entstandene Salzsäure wurde entweder mit n/100 Kalilauge und Mischindikator (Methylrot + Methylenblau) oder bei höheren Prozentgehalten an Chlor (über 4%) mit n/100 Silbernitratlösung und Dichlorfluorescein als Adsorptionsindikator titriert.

2. Polymerisation des 1,2-trans-Dichloräthylens.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen könnte man schließen, daß die Fähigkeit zur Bildung hochpolymerer Produkte an das Vorhandensein eines unsubstituierten Kohlenstoffatoms gebunden ist. Bemerkenswerterweise gelingt es aber unter geeigneten Versuchsbedingungen, auch aus trans-Dichloräthylen feste, unlösliche Polymerisate zu erhalten.

Die ersten Beobachtungen über die photochemische Bildung weißer, unlöslicher Polymerisate aus trans-Dichloräthylen machten *L. Ebert* und *R. Büll*⁵ bei der Untersuchung der Gleichgewichtslage und Umlagerungsgeschwindigkeit der beiden Isomeren. Eine eingehende Untersuchung dieser photochemischen Polymerisation wurde dann von *L. Ebert* und *Ch. Eichinger*⁶ durchgeführt mit dem Ergebnis, daß die Fähigkeit zur Bildung hochpolymerer Produkte nur dem trans-Isomeren zukommt. Das cis-Isomere gibt auch bei 40stündiger Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe in einem Quarzgefäß nur eine bräunliche Verfärbung und Entwicklung von Chlorwasserstoff, aber keine Abscheidung von Polymeren. Nach noch längerer Bestrahlung (60 Stunden) war eine geringfügige Umlagerung in das trans-Isomere eingetreten und nach 90 und 130 Stunden Belichtung waren daher auch einige Flöckchen Polymeres ausgeschieden.

Von *Ebert* und *Eichinger* wurde ebenfalls schon festgestellt, daß die photochemische Polymerisation des trans-Dichloräthylens in Glasgefäßen durch Sauerstoff stark beeinflusst wird. Mit steigender Sauerstoffkonzentration nimmt zwar die Induktionsperiode (Zeit bis zum Auftreten der ersten Trübung) zu, es wird aber auch die dann auftretende Polymerisationsgeschwindigkeit stark erhöht. Das weist darauf hin, daß aus dem an sich verzögernd wirkenden Sauerstoff peroxydische Verbindungen gebildet werden, die dann die photochemische Polymerisation beschleunigen.

Wir haben zunächst gefunden, daß auch durch Zusatz von Benzoylperoxyd eine starke Beschleunigung der photochemischen Polymerisation zu erreichen ist, und weiters, daß Benzoylperoxyd auch bei Lichtabschluß die Bildung der unlöslichen Polymerisate hervorruft. Einige Versuche bei 100° zeigten uns, daß diese Polymerisation an die Einhaltung niedriger Versuchstemperaturen gebunden ist. Bestrahlt man nämlich trans-Dichloräthylen in Quarzgefäßen mit der Quecksilberlampe bei 100°, so tritt auch nach 17 Stunden keine Niederschlagsbildung, sondern nur eine schwache Gelbfärbung ein. Die gleiche Probe, auf Zimmertemperatur abgekühlt, gibt nach 2stündiger Bestrahlung deutlich Flocken von Polymerem.

⁵ *R. Büll*, Dissertation, Würzburg 1931.

⁶ *Ch. Pflug* geb. *Eichinger*, Diplomarbeit, Wien 1942, und Dissertation, Wien 1944.

Ein ganz analoges Verhalten zeigte eine Probe, die unter Benzoylperoxydzusatz in einem Glasgefäß bestrahlt wurde: bei 100° bleibt die Probe nach 21stündiger Bestrahlung klar; bei Zimmertemperatur ist nach 2stündiger Belichtung deutlich Trübung eingetreten.

Um diesen Temperatureinfluß etwas feiner abzustufen, wurden Versuche ohne Bestrahlung bei Sauerstoffausschluß mit Zusatz von o-Brombenzoylperoxyd, das ein besonders wirksamer Polymerisationsbeschleuniger ist, ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. Polymerisation des trans-Dichloräthylens bei verschiedenen Temperaturen.

Polymerisationsanregung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen o-Brombenzoylperoxyd auf 1 Mol Dichloräthylen. Polymerisationsdauer 100 Stunden.

Polymerisationstemperatur °C	Polymerisationsumsatz in Prozenten	
	unlösliches Polymeres	flüssiges Polymeres
20	0,2	0,4
40	2,7	8
60	0,3	10
80	0,09	6

Die Zahlen der Tabelle 4 machen keinen Anspruch auf große Genauigkeit, da die quantitative Trennung von Monomerem, flüssigem und festem Polymeren schwierig ist. Auf die absoluten Polymerisationsgeschwindigkeiten kann man aus diesen Zahlen keine Schlüsse ziehen, da bei den höheren Temperaturen (60° und 80°) das Peroxyd vor Ablauf der Reaktionszeit mit großer Wahrscheinlichkeit zur Gänze zersetzt ist. Man sieht aber deutlich, daß mit steigender Temperatur das Ver-

hältnis zwischen dem gebildeten flüssigen und festen Polymeren sich immer mehr zugunsten des flüssigen verschiebt, und daß bei 80° nur mehr eine sehr geringe Menge des festen Polymeren entsteht.

Das merkwürdige Verhalten des trans-Dichloräthylens wird also dadurch erklärt, daß durch photochemische und durch Peroxydanregung sowohl die Bildung des festen als auch des flüssigen Polymeren, das wahrscheinlich als Dimeres anzusprechen ist, hervorgerufen wird, und zwar gewinnt die Dimerisation mit steigender Temperatur die Vorhand. Letzten Endes handelt es sich offenbar um einen entsprechenden Unterschied in der Aktivierungsenergie der beiden Prozesse.

Die Frage, ob das cis-Isomere überhaupt nicht die Fähigkeit hat, ein unlösliches Polymerisat zu bilden, oder ob bei noch tieferen Temperaturen auch hier die Bildung eines solchen eintritt, ist noch offen.

Das Verhalten des trans-Dichloräthylens ist unseres Erachtens dadurch von Bedeutung, daß es zeigt, wie vorsichtig man bei der Diskussion von Zusammenhängen zwischen Konstitution und Polymerisationsfähigkeit sein muß.

3. Mischpolymerisation der Chloräthylene mit Styrol.

Zur weiteren Charakterisierung der Polymerisationsfähigkeit jener Chloräthylene, die für sich keine Hochpolymeren bilden (einschließlich des trans-Dichloräthylens), haben wir ihre Mischpolymerisation mit Styrol unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Zum Vergleich wurden auch einige Mischpolymerisationen zwischen Vinylchlorid und Vinylidenchlorid einerseits und Styrol andererseits ausgeführt⁷. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Wenn wir vom Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, die auch hier eine gewisse Sonderstellung einnehmen, absehen, so ist das auffallendste Merkmal dieser Mischpolymerisation die große Herabsetzung der Kettenlänge der Polymerisate gegenüber der Polymerisation des reinen Styrols. Sie beträgt bei 90° und einem Molverhältnis der Monomeren von 1:1 weniger als ein Zehntel der Kettenlänge der Polystyrole, die aus Styrol bei einem gleichen Molzusatz an Toluol entstehen. In äquimolarem Gemisch mit einem indifferenten Lösungsmittel wie Toluol gibt Styrol bei 90° ein Polymerisat, das nur eine um etwa 15% kleinere mittlere Kettenlänge hat als das Polymere des unverdünnten Styrols.

Die Unterschiede bei den einzelnen Chloräthylenen fallen dagegen weniger ins Gewicht, die mittleren Polymerisationsgrade liegen sämtliche in der Gegend von 200.

Bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols lassen sich trans-Dichloräthylen und Tetrachloräthylen vom cis-Dichloräthylen und Trichloräthylen unterscheiden, die eine viel stärkere Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit bewirken. Aber auch trans-Dichloräthylen und Tetrachloräthylen setzen beim Molverhältnis 1:1 die Geschwindigkeit stärker herab als etwa ein indifferentes Lösungsmittel, wie Toluol, beim gleichen Molverhältnis.

Das Bild ändert sich aber, wenn man zu kleineren Chloräthylenzusätzen übergeht. Dann ist nämlich die Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols bei Anwesenheit von Tetrachloräthylen, trans-Dichloräthylen und auch cis-Dichloräthylen sogar größer als in reinem Styrol, das heißt sie muß in diesem Gebiet ein Maximum durchlaufen. Reines Styrol polymerisiert bei 90° mit einer Geschwindigkeit von 1% Umsatz pro Stunde; im äquimolaren Gemisch mit Toluol ist die Geschwindigkeit 0,6% pro Stunde.

Wenn man zur Deutung der bisher besprochenen Ergebnisse auch die Einführung einer Übertragungsreaktion und in geringerem Umfang

⁷ Folgende Arbeiten über die Mischpolymerisation der Chloräthylene mit Styrol liegen schon vor: *F. M. Lewis, F. R. Mayo* und *W. F. Hulse*, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1701 (1945). — *T. Alfrey* und *S. Greenberg*, *J. polymer. Sci.* **3**, 157 (1948). — *F. M. Lewis* und *F. R. Mayo*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1533 (1948). — *K. W. Doak*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1525 (1948).

Tab. 8. Mischpolymerisation von Chloräthylen mit Styrol.

Chloräthylen	Molverhältnis Styrol/Chlor- äthylen im Monomeren- gemisch <i>m</i>	Molenbruch des Peroxids <i>x_P · 10³</i>	Polymeri- sationsdauer in Stunden	Polymeri- sationsum- satz in % des Monomeren- gemisches	Chlorgehalt des Poly- merisats in %	Molverhältnis Styrol/Chlor- äthylen im Polymeren <i>p</i>	Styrol- umsatz in %	Grundvis- kosität ⁸ des Polymerisats in Toluol- lösung $[\eta]$	Mittlerer ⁹ Polymeri- sationsgrad $\bar{P}$
<i>Polymerisation bei 50° ohne Peroxydzusatz.</i>									
Vinylchlorid	0,599	—	144	1,04	2,83	33,2	3,75	0,26	4570
1,2-trans-Dichloräthylen ..	1,045	—	98	3,89	1,46	45,7	6,84	0,0369	675
1,2-cis-Dichloräthylen	1,050	—	98	0,59	1,12	59,8	1,09	0,0229	340
Trichloräthylen	1,030	—	98	0,27	5,28	18,1	0,56	0,0190	260
Tetrachloräthylen	1,013	—	98	2,49	0,81	166,5	6,25	0,0297	490
<i>Polymerisation bei 50° mit Benzoylperoxyd.</i>									
Vinylchlorid	0,614	0,532	4	0,68	3,20	38,4	2,38	0,078	2000
1,1-Dichloräthylen	0,710	1,29	14	3,72	22,86	2,2	5,91	—	—
	0,0106	1,01	14	—	66,57	0,098	—	—	—
1,2-trans-Dichloräthylen ..	0,950	0,548	15	3,19	1,57	42,4	6,18	0,0294	490
	1,000	0,515	15	3,21	1,50	44,5	6,07	0,0308	520
Trichloräthylen	0,985	0,506	14	2,03	5,42	17,6	4,33	0,0285	480
	0,983	0,487	14	2,18	5,51	17,3	4,64	0,0288	480
Tetrachloräthylen	0,996	0,711	14	2,50	0,67	201,7	6,44	0,0320	540
<i>Polymerisation bei 90° ohne peroxydzusatz.</i>									
1,2-trans-Dichloräthylen ..	0,208	—	20	0,084	—	—	—	0,00697	60
	0,950	—	15	2,80	2,17	30,5	5,30	0,0152	190
	1,000	—	15	2,78	2,20	30,0	5,20	0,0156	195
	2,105	—	9	7,57	1,27	52,7	10,73	0,0246	380
1,2-cis-Dichloräthylen	1,052	—	14	0,71	1,32	50,7	1,31	0,0205	290
	2,135	—	9	7,61	0,46	147,1	10,86	0,0535	538
Trichloräthylen	0,212	—	20	0,087	—	—	—	0,00705	60
	1,030	—	14	1,17	3,86	13,7	2,37	0,0138	165
	2,065	—	9	3,98	3,86	25,2	6,11	0,0241	360
	0,185	—	20	0,213	3,71	35,2	1,97	0,00715	60
Tetrachloräthylen	0,996	—	14	2,28	1,05	128,2	5,85	0,0175	230
	0,992	—	14	2,28	1,10	122,2	5,86	0,0176	230
	5,24	—	7	8,26	0,41	330,6	10,72	0,0442	870

⁸ Konzentrationseinheit: Gramm/Liter.

⁹ Aus der Grundviskosität berechnet nach der Beziehung: $\log P = 4,91 + 1,46 \log [\eta]$.

einer Abbruchsreaktion durch die Chloräthylene wird annehmen müssen, so kann man die Versuche bei geringerem Chloräthylenzusatz auf dieser Basis nur dann verstehen, wenn man eine entsprechende Abhängigkeit der Größe der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen vom Konzentrationsverhältnis Chloräthylen zu Styrol annimmt.

Wenden wir uns nun der Mischpolymerisationsfähigkeit selbst zu, so sieht man, daß diese ziemlich gering ist. Beim Tetrachloräthylen ist der Einbau in die Polymerisationskette so gering (etwa 2 Molekel Tetrachloräthylen auf 1 Molekel Polymeres), daß es fraglich erscheint, ob es sich wirklich um eine Mischpolymerisation und nicht vielleicht um den Einbau von zwei Endgruppen bei der Übertragungsreaktion handelt. Bei den anderen Chloräthylenen handelt es sich eindeutig um Mischpolymerisation, wobei eine schwache Zunahme der Tendenz zur Mischpolymerisation in der Reihe cis-Dichloräthylen, trans-Dichloräthylen, Trichloräthylen zu bemerken ist. Aber selbst beim Trichloräthylen wird bestenfalls auf etwa 14 Molekel Styrol ein Molekel Trichloräthylen umgesetzt.

Die Kinetik der Mischpolymerisation wurde von amerikanischen Autoren ausführlich entwickelt¹⁰. Dabei werden zu den allgemein in der Polymerisationskinetik üblichen Annahmen noch zwei weitere Vereinfachungen eingeführt. Erstens soll die Reaktionsfähigkeit des aktiven Kettenendes, das, wie üblich, als freies Radikal angesprochen wird, nur davon abhängig sein, von welchem Monomeren es gebildet wird und nicht vom sonstigen Aufbau der Kette, und zweitens sollen die Geschwindigkeitskonstanten der vier möglichen Wachstumsreaktionen (k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} , wobei sich der erste Index auf das aktive Kettenende und der zweite auf das Monomere bezieht) unabhängig vom Mischungsverhältnis der Monomeren sein. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich, daß für die Zusammensetzung des Mischpolymerisats die beiden Parameter $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$ maßgebend sind. Aus unseren Versuchen, bei denen das Polymere praktisch bei differentiellern Umsatz isoliert wurde, kann man diese Parameter aus der Beziehung

$$r_2 = (m^2/p) \cdot r_1 + (m/p) \cdot (1 - p)$$

berechnen (m das Molverhältnis der beiden Reaktionspartner im Monomeregemisch, p das entsprechende Verhältnis im Polymeren), wenn man für mindestens zwei m -Werte die p -Werte bestimmt hat.

Bei der Auswertung unserer Versuche bei 90° nach dieser Gleichung ergeben sich für trans-Dichloräthylen, Tri- und Tetrachloräthylen, wenn man das Styrol mit 1, das Chloräthylen mit 2 indiziert, negative Werte für r_2 , und zwar etwa $-0,26$; $-0,05$ und $-0,09$ in der gleichen Reihen-

¹⁰ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von R. Simha und L. A. Wall, J. Res. nat. Bur. Standards 41, 521 (1948), RP 1937.

folge. Schreibt man diese negativen Werte den Versuchungenauigkeiten zu und nimmt man innerhalb der Versuchsgenauigkeit $r_2 = 0$ an, so ergeben sich für r_1 die Werte in Tabelle 6.

Tabelle 6. r_1 -Werte für Styrol(1)-Chloräthylen(2)-Mischpolymerisation für $r_2 = 0$.

Polymerisationsbedingung	Molverhältnis Styrol zu Chloräthylen im Monomeren- gemisch (abgerundet)	1,2-trans- Dichlor- äthylen	1,2-cis- Dichlor- äthylen	Trichlor- äthylen	Tetrachlor- äthylen
bei 50° ohne Peroxyd ...	1 : 1	44,4	56,1	16,5	165
„ 50° mit Peroxyd	1 : 1	44,9	—	17,1	208
„ 90° ohne Peroxyd ...	1 : 1	29,8	47,5	12,7	129
	2 : 1	25,9	72,7	12,1	—
	5 : 1	—	—	—	66,4
	1 : 5	—	—	—	187

Die Versuche bei 90° zeigen, daß die r_1 -Werte deutlich vom Mischungsverhältnis abhängig sind, und zwar liegen die Abweichungen (auch die verhältnismäßig kleinen beim Trichloräthylen) sicher außerhalb der durch die Genauigkeit der Chloranalyse bedingten Fehlergrenze. Das heißt aber, daß auch die Konstanten der Wachstumsreaktionen vom Mischungsverhältnis beeinflußt werden.

Dieses Ergebnis steht in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben in der Literatur. Es scheint aber doch, daß in vielen in der Literatur angegebenen Fällen die Versuchsgenauigkeit zu gering ist, um wirklich begründete Schlüsse zu erlauben. So werden, um nur ein Beispiel zu geben, in der schon zitierten Übersicht von *Simha* und *Wall* für trans-Dichloräthylen die beiden r_1 -Werte (dort mit σ bezeichnet) 37 ± 3 und 10 angegeben. Vielleicht liegt die Sache in anderen Fällen günstiger; bei den Chloräthylenen scheint es uns jedenfalls noch verfrüht, quantitative Mischpolymerisationsgesetzmäßigkeiten anzugeben. Man kann bloß sagen, daß in dem von uns untersuchten Mischungsbereich eines Chloräthylens mit Styrol die Wahrscheinlichkeit einer Kette mit aktivem Chloräthylenende, mit einem Chloräthylen zu reagieren, verschwindend klein ist gegen die, mit Styrol zu reagieren. Andererseits ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Kette mit aktivem Styrolende, mit Styrol zu reagieren, viel größer als die, mit einem Chloräthylen zu reagieren. Es besteht hier aber doch eine deutliche Abstufung unter den einzelnen Chloräthylenen. Die geringste Reaktionsfähigkeit hat Tetrachloräthylen, eine etwa 10mal so große Trichloräthylen. Die beiden 1,2-Dichloräthylene liegen da-

zwischen, wobei das trans-Dichloräthylen jedenfalls das reaktionsfähigere von beiden ist.

Eine gewisse Unsicherheit erhalten alle Angaben über die Mischpolymerisation mit Chloräthylenen noch dadurch, daß auch eine doppelbindungsfreie Verbindung, wie Tetrachlorkohlenstoff, bei der Beimischung zum Styrol Anlaß zur Bildung chlorhaltiger Polymerisate gibt¹¹. Der Chlorgehalt dieser Produkte liegt sogar über dem der hier erhaltenen Tetrachloräthylen-Styrol-Mischpolymerisate. Die mittlere Kettenlänge der Polystyrole wird durch Tetrachlorkohlenstoff zwar noch stärker herabgesetzt als durch die Chloräthylene, eine gewisse äußere Ähnlichkeit in der Wirkung ist aber durchaus vorhanden. Es ist also möglich, daß die Mischpolymerisationsfähigkeit der Chloräthylene noch etwas geringer ist, als die hier aus dem Chlorgehalt der Polymerisate berechneten Zahlen angeben. Wie schon erwähnt, ist dieser Umstand besonders für das Tetrachloräthylen von Bedeutung, das trotz der Bildung chlorhaltiger Polymerisate vielleicht überhaupt keine Fähigkeit zur Mischpolymerisation mit Styrol hat.

Zusammenfassung.

1. Die chlórsubstituierten Äthylene können in dem untersuchten Temperaturbereich thermisch nicht zur Polymerisation angeregt werden.
2. Bei Peroxydanregung geben Vinylchlorid und Vinylidenchlorid (1,1-Dichloräthylen) hochmolekulare Polymerisate.
3. Trans- und cis-1,2-Dichloräthylen, Trichloräthylen und spurensweise auch Tetrachloräthylen werden durch Peroxyd bei höheren Temperaturen in dimere Produkte umgewandelt.
4. Aus 1,2-trans-Dichloräthylen entsteht vorzugsweise bei tiefen Temperaturen neben dem flüssigen Dimeren bei Peroxyd- und photochemischer Anregung auch ein festes, unlösliches Polymeres. Das Mengenverhältnis zwischen den beiden Formen verschiebt sich mit steigender Polymerisationstemperatur so stark auf Seite des Dimeren, daß bei 80° nur mehr ganz geringe Mengen des festen Polymeren gebildet werden.
5. Die Fähigkeit der unter 3 angeführten Monomeren zur Mischpolymerisation mit Styrol ist gering. Sie nimmt in der Reihe Tetrachloräthylen, 1,2-cis-Dichloräthylen, 1,2-trans-Dichloräthylen, Trichloräthylen zu.

¹¹ J. W. Breitenbach, A. Springer und E. Abrahamczik, Österr. Chemiker-Ztg. 41, 182 (1938). — J. W. Breitenbach und A. Maschin, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 175 (1940).

Über die Beziehungen zwischen Seitenkettenhydroxyl und Kern bzw. Methylaminogruppe in Phenylalkanol-methylaminen¹.

5. Mitteilung über Studien auf dem Gebiet der Phenylalkanol-amine².)

Von

H. Bretschneider und K. Biemann

(unter Mitarbeit von **W. Koller** und **W. Sachsenmaier**).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Studium einer Anzahl verschieden gebauter Phenylalkanolamine bezüglich der aus ihnen im Reaktionsmedium salzsäure gesättigter Eisessig und Acetylchlorid gebildeten Reaktionsprodukte³⁻⁵ gestattet eine Gruppeneinteilung, deren Zweckmäßigkeit sich auch bei anderen Reaktionen, wie der Verätherbarkeit des Seitenkettenhydroxyls, der Racemisierbarkeit der opt. akt. Vertreter und der Zersetzlichkeit der von den Alkanolderivaten ableitbaren Thiole bzw. Disulfide, über die an anderer Stelle berichtet werden soll⁶, erwies.

1. Beziehungen zwischen Kernsubstitution und Reaktivität (bzw. Racemisierbarkeit) der Carbinolgruppe in Phenylalkanolmethylaminen. Konfigurative Beständigkeit von acetylierten Phenylalkanolmethylaminen gegen Mineralsäure (1 a bis 1 e).

1. a) Im oben genannten Acetylierungsgemisch tritt keine N-Acetylierung, aber normale O-Acetylierung ein bei Vertretern mit unsubstituier-

¹ Über diese Arbeit wurde auf der Tagung des Vereines Österr. Chemiker, 28. Mai 1949 in Linz/D., auszugsweise von Herrn Mr. K. Biemann referiert.

² 8. Mitteilung, Mh. Chem. **80**, 530 (1949).

³ 2. Mitteilung, Mh. Chem. **76**, 368 (1947).

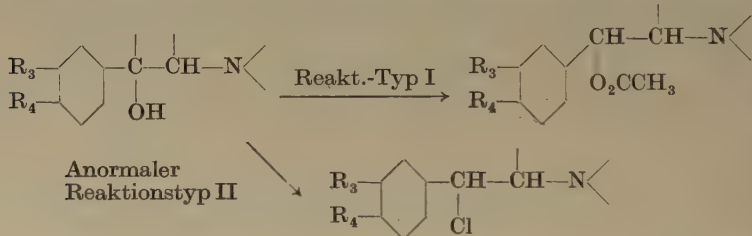
⁴ 3. Mitteilung, Mh. Chem. **77**, 386 (1947).

⁵ 5. Mitteilung, Mh. Chem. **78**, 82 (1948).

⁶ Vgl. die nächstfolgenden zwei Mitteilungen, Mh. Chem., im Druck.

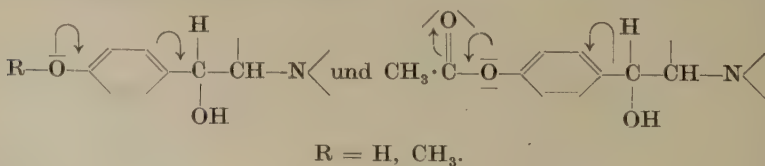
tem Kern, 3-ständiger Hydroxylgruppe, 4-ständiger Acetoxy- bzw. 3,4-ständigen Acetoxygruppen im Phenylkern (normaler Reaktionstyp I).

Chlormethanderivate unter Ersatz des Seitenkettenhydroxyls durch Chlor bilden sich hingegen unter genau gleichen Reaktionsbedingungen bei den Vertretern der Phenylalkanolamine, deren Kern in 4- bzw. 3,4-Stellung durch Gruppen, wie 4-ständiges Hydroxyl, 4-ständiges Methoxyl, bzw. 3,4-ständige Hydroxylgruppen, substituiert sind. Dabei werden die Kernhydroxyle durchacetyliert (anormaler Reaktionstyp II).



1. b) *Rasche Verätherung des Seitenkettenhydroxyls* im Reaktionsmedium HCl-gesättigter Alkohol/20° tritt nur bei den dem Reaktionsweg II folgenden Verbindungen mit reaktivem Carbinol ein, wie am Adrenalin⁷ und Sympatol⁸ festgestellt wurde. In Verbindungen vom Reaktionstyp II ist also das Seitenkettenhydroxyl (bzw. seine Substitutionsderivate), dem Sprachgebrauch des Organikers folgend, als „ge-lockert“ oder reaktiv zu bezeichnen, mit welchem relativen Begriff gewöhnlich gemeint wird, daß in zwei verschiedenen, aber ähnlich gebauten Molekülen unter gleichen Reaktionsbedingungen ein und derselbe Substituent im reaktiveren Molekül rascher oder anders (abnormal) reagiert als im weniger reaktiven, in welchem keine, langsame oder normale Reaktion erfolgt.

Eine elektronentheoretische Deutung⁹ der auf den ersten Blick über-raschenden verschiedenen Reaktionsweisen von 4-Oxy- bzw. 4-Methoxy-substituierten Vertretern einerseits und 4-Acetoxy-substituierten zum andern ist durch folgende Bilder zu geben:



⁷ Öppinger und Vetter, Medizin und Chemie, Bd. IV, S. 343.

⁸ A. Kraus, Ingelheim, Privatmitteilung.

⁹ Diese Deutung entsprang einer Diskussion der experimentellen Befunde mit Herrn Dr. R. Oppenauer, dem auch an dieser Stelle gedankt sei.

Darnach ist die Lockerung des Carbinolhydroxyls auf die Elektronenabgabe vom 4-ständigen Hydroxyl bzw. Methoxyl zurückführbar. Wird durch Veresterung der Phenolhydroxylgruppe Gelegenheit zu einem Elektronenabzug in entgegengesetzter Richtung gegeben, so wird die C_1 -OH-Bindung gefestigt und es erfolgt normale Veresterung.

1. c) *Aralkylaminodisulfide* der allgemeinen Formel $[R_1R_2N \cdot CH(R_3) \cdot CH(Ar)S-]_2$ sind, wenn vom Typ II der Phenylalkanolamine abgeleitet, bedeutend reaktiver als die zum Typ I zuzuordnenden (Entsprechendes dürfte für die bisher nicht näher untersuchten intermediären Aralkylaminothiole gelten). Die Reaktivität zeigt sich präparativ an der größeren Instabilität der zum Typ II gehörenden Disulfidbasen und ist qualitativ vergleichbar an den zur Auslösung einer positiven Natriumnitroprussidreaktion nötigen Reaktionsbedingungen der Alkalität und Temperatur sowie an den verschiedenen zur Entschwefelung mit Silbersalz nötigen Temperaturen².

1. d) *Racemisierbarkeit nicht acetylierter Phenylalkanolamine durch Mineralsäure in Abhängigkeit von der Kernsubstitution*. In völliger Parallele mit diesen Befunden der Lockerung des Seitenkettenhydroxyls am C_1 in Abhängigkeit von der Kernsubstitution stehen nun Beobachtungen über die Racemisierbarkeit von opt.-akt. Vertretern mit Asymmetriezentren am C_1 . So bleibt freies aktives Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol (Adrianol, Formel unter I e, nach Obigem dem Typ I einzuordnen) beim Erhitzen mit $1/2$ bis 2 n Mineralsäuren auf 100° praktisch unverändert. Unter gleichen Bedingungen werden die zum Typ II mit reaktiverem Hydroxyl gehörigen Verbindungen, wie das isomere Methylaminomethyl-4-oxyphenylcarbinol (Sympatol) sowie Adrenalin, rasch racemisiert^{10, 11}. Verbindungen des Typs I dürfen daher als *relativ schwer racemisierbar* bezeichnet werden. An Phenylalkanolaminen mit 2 Asymmetriezentren, wovon das am C_2 konfiguratig gleich ist, ist das Diastereomerenpaar Ephedrin-Pseudoephedrin gut untersucht. Die nach den präparativen Ergebnissen zum Typ I zu zählenden Vertreter werden durch *verdünnte* Mineralsäure ($1/2$ bis 2 n) bei 100° konfiguratig am C_1 nicht verändert. Beim Erhitzen mit *konz.* Halogenwasserstoffsäuren im Bombenrohr stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches auf Seite des Pseudoephedrins liegt¹², wie überhaupt die Umwandlung Ephedrin $\rightarrow$ Pseudoephedrin und nicht die umgekehrte, die bevorzugte Reaktion am C_1 vorstellt. Weitere Beispiele für die relative Stabilität des Pseudoephedrins und seiner Derivate bezüglich Ephedrin stellen Reaktionen vor, die am Pseudoephedrin *ohne* konfiguratige Veränderung, am Ephedrin jedoch unter teilweiser oder völliger Inversion verlaufen:

¹⁰ Frdl. 9, 1029 u. 10, 1227; Chem. Zbl. 1910 I, 1306 u. II, 517.

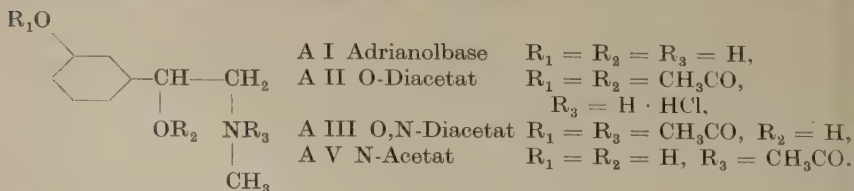
¹¹ Frdl. 18, 3029; Chem. Zbl. 1932 I, 2867.

¹² Emde, Helv. chim. Acta 12, 377 (1929).

Acetylierungsreaktionen mit Essigsäureanhydrid an Hydrochloriden¹³, HCl-saure Verseifung von N-Acetylverbindungen¹⁴ und durch HCl hervorgerufene Acetylwanderungen $N \rightarrow O$ ¹⁵.

Während das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht ausreicht, von dem Mechanismus der dargestellten Reaktionen bzw. Racemisierungen detaillierte Bilder zu entwerfen, weisen breit angelegte Untersuchungen *J. Kenyons* und seiner Schule¹⁶ an einfacher gebauten, stickstofffreien Phenylcarbinolen, die sehr ähnliche Reaktionen zeigen, wahrscheinlich den Weg, auf dem die Erklärung zu suchen ist. Als Beispiel aus den Arbeiten *Kenyons* sei das Anisylphenyl-methylcarbinol genannt. Das diesem Alkohol entsprechende Chlormethanderivat wurde mit Acetylchlorid allein nicht nur aus dem Carbinol, sondern auch aus dem Acetat (dargestellt durch Py-Essiganhydrid) sowie dem Carbinoläther gebildet. Das aktive Carbinol ist konfiguratativ so instabil, daß es durch heißes Wasser racemisiert wird. Diese Reaktionen, sowie die überraschenderweise durch schwache Alkalien (Soda) in verstärktem Ausmaße (gegenüber starken Alkalien, wie 10 n NaOH) auftretende Gewinnung von racemisiertem Carbinol aus opt. akt. Phthalestersäure, ferner die Tatsache, daß es unmöglich war, das opt. akt. Chlormethanderivat darzustellen, zeigen nach *Kenyon*, daß das Anisyl-phenyl-methylcarbinol besonders ausgeprägt Reaktionen vom Typ der Alkyl-Sauerstoffspaltung oder Tendenz zur Carbeniumionbildung zeigt. Dies ist die Ursache der leichten Racemisierbarkeit bzw. der abnormalen Reaktionen, die am Triphenylcarbinol schon lange bekannt sind. In dieser Arbeit genannte Beispiele zeigen (Sympatol und Adrenalinreaktionen), daß 4- bzw. 3,4-ständige Methoxy- oder Oxygruppen die Wirkung zweier Phenylreste zu vertreten imstande sind, so daß dem Triphenylcarbinol ähnliche Reaktionsweisen sogar von substituierten Phenylcarbinolen gezeigt werden.

1. e) *Konfigurative Beständigkeit von acetylierten Phenylalkanolaminen gegen Mineralsäuren.* Die konfigurative Stabilität des Adrianols (vgl. 1 d) beim Erhitzen mit Mineralsäure mindert sich aber deutlich, wenn Acetyl-derivate der Base, von welchen anzunehmen ist, daß ihre Bildung aus



¹³ Schmidt, Arch. Pharmaz. **250**, 154 (1912).

¹⁴ Mitchel, J. chem. Soc. London **1940**, 1153.

¹⁵ Welsh, J. Amer. chem. Soc. **69**, 128 (1947).

¹⁶ Kenyon, J. chem. Soc. London **1942**, 605.

dieser ohne Verlust an opt. Reinheitsgrad verläuft, mit Mineralsäure gleicher Konzentration, die freies Adrianol unverändert läßt, erhitzt werden.

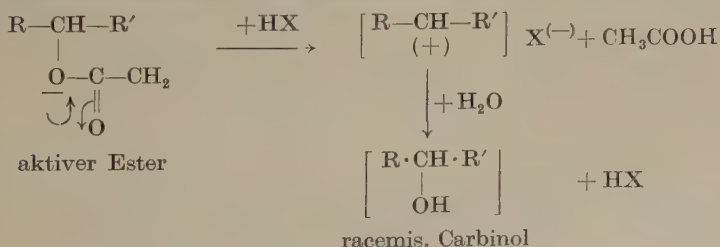
Bei diesem Vorgang werden O- oder N-Acetylgruppen verseift und es resultiert das Chlorhydrat (bzw. Sulfat) der Adrianolbase, jedoch in einem verschieden hohen Reinheitsgrad, der abhängt von der Säurekonzentration, vermutlich sogar der Säureart und von der Konstitution des Acetylderivats (O oder N). (Zu den in untenstehender Tabelle 3 im experimentellen Teil angegebenen Versuchen ist zu bemerken, daß bei der durch Vakuumkonzentration der HCl-sauren Lösungen bis zur Trockne durchgeführten Gewinnung der rohen Basenhydrochloride keine Verluste an opt. Reinheitsgrad zu bemerken sind.)

Einfluß der Säurekonzentration. Mit Abnahme derselben (2 n bis n/4) verringern sich die opt. Verluste stark. Z. B. verseift n/2 HCl das O-Diacetyl-hydrochlorid (A II) fast ohne konfigurativen Verlust.

Die Art der Säure. Die Versuche am O,N-Diacetat (A III) zeigten, daß 2 n H_2SO_4 zu einer geringeren Drehungsabnahme führt als 2 n HCl, ja selbst n/4 HCl.

Konstitutionelle Einflüsse. Bei den N-Acetylderivaten (hier ist bei saurer Verseifung eine intermediäre Acetylwanderung $\text{N} \rightarrow \text{O}$ anzunehmen) sind die Verluste an opt. Reinheitsgrad erheblich größer als bei nur O-acetylierten Verbindungen. Damit steht im Einklang, daß nur bei der salzsauren Verseifung des N-, nicht aber des O-Acetylphedrins¹⁴ eine konfigurative Änderung — dort als *Waldensche Umkehr* zu Pseudoephedrin auftretend — beobachtet wird. Drehungsumkehr oder totale Racemisation wurde bei keinem der Versuche gefunden.

Die Versuche sprechen also mit aller Deutlichkeit für die Annahme, daß die Veresterung der am Asymmetriezentrum befindlichen Hydroxylgruppe (die auch als Zwischenreaktion bei Einsatz von N-acetylierten Verbindungen infolge der Acetylwanderung $\text{N} \rightarrow \text{O}$ intermediär anzunehmen ist) eine Verminderung der konfigurativen Beständigkeit beim Erhitzen mit Mineralsäure zur Folge hat. Gleichzeitig ist damit erwiesen, daß bei der HCl-sauren Verseifung je nach der Säurekonzentration verschiedene Reaktionsmechanismen anzunehmen sind, von welchen einer das Asymmetriezentrum in Mitleidenschaft zieht.



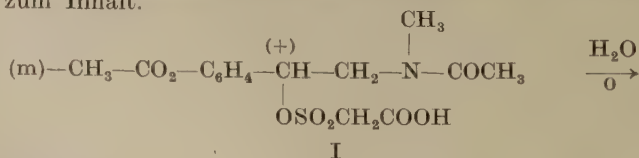
In der Schreibweise der Elektronentheorie könnte hypothetisch die Schwächung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung auf die Mesomerie der Acetoxygruppierung zurückgeführt werden; diese könnte die Voraussetzung zu einer Carbeniumionbildung bei sonst nicht dazu neigenden Verbindungen vom Typ I sein. Die Carbeniumionbildung wird durch starke Säuren manifest und führt zur teilweisen Racemisation. (Siehe Formeln S. 35.)

Für diese Hypothese spricht, daß bei *alkalischer* Ablösung der Acetylgruppe bzw. Acetylwanderungen $O \rightarrow N$ anscheinend keine konfigurativen Veränderungen bemerkbar sind¹⁴. Natürlich muß vor endgültigen Annahmen außer dem eben diskutierten teilweisen Racemisations- auch ein ev. teilweiser Inversionsmechanismus diskutiert werden. Erklärungsversuche für die Abhängigkeit der Verluste an opt. Reinheitsgrad von Art der Säure und Konstitution (O- oder N-Acetat) des Acetylproduktes können derzeit noch nicht gemacht werden. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß auch der glatte Ersatz der Carbinolgruppe durch Wasserstoff nur an veresterten Carbinolen⁵ oder unter Veresterungsbedingungen¹⁷ (Eisessig- H_2SO_4 , Eisessig- $HClO_4$ als Medium) auf *katalytischem Wege* möglich ist.

2. Acetylwanderungen $N \rightarrow O$ und $O \rightarrow N$ an Phenylalkanol-methylaminen (2 a bis 2 b).

2. a) *Acetylwanderungen $N \rightarrow O$* . N-Acetylderivate von 2-Aminoalkanolen lagern sich, in Form ihrer stark hydrolysierenden HCl-Addukte in Substanz auf 100° erhitzt, rasch in die isomeren Chlorhydrate der O-Acetyl-2-aminoalkohole um¹⁵, ein Vorgang, der in der Lösung bei Zimmertemperatur einen Säureüberschuß und längere Reaktionsdauer erfordert^{15, 18}.

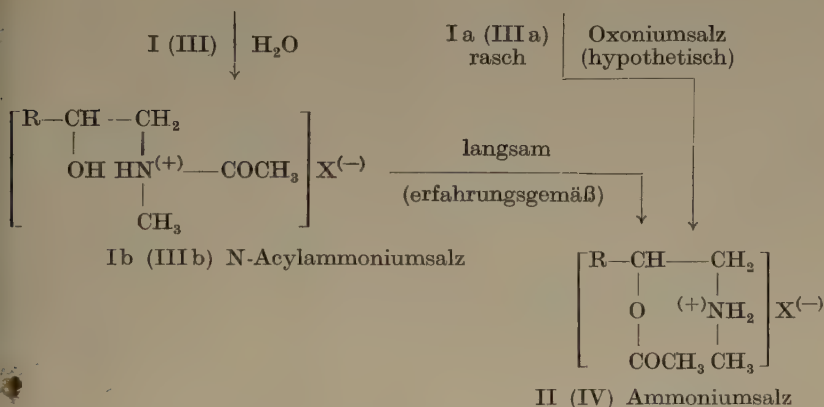
In früheren Mitteilungen^{2, 19} wurde die Untersuchung einer am opt. akt. Adrianol durch Kochen mit Sulfoessigsäure in Essiganhydrid und anschließende Hydrolyse durchführbaren *Waldenschen* Umkehrreaktion beschrieben. Als Zwischenprodukt wurde ein nicht definiert isolierbarer Sulfonester (I) angenommen, der infolge seiner enormen Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht kristallisiert erhalten werden konnte; dessen an der Drehungsumkehr von (+) auf (—) verfolgbare Umwandlung in Wasser von 20° in das isolierbare O-Diacetylammoniumsalz (II) ist in etwa 120 Min. beendet. Die Umwandlung hat eine Hydrolyse und Acetylwanderung $N \rightarrow O$ zum Inhalt.



¹⁷ *Rosenmund*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1850 (1942).

¹⁸ *Baltzly und Phillips*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 200 (1947).

¹⁹ 7. Mitteilung, Mh. Chem. **80**, 517 (1949).



Für (I → II) R = 3-Acetoxyphenyl, X = OSO₂CH₂COOH.

Für (III → IV) R = 4-Acetoxyphenyl, X = Cl.

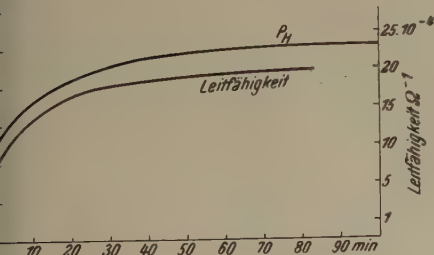


Abb. 1. Leitfähigkeits- und pH-Änderung beim Übergang von III → IV in Aceton-Wasser 1:1.

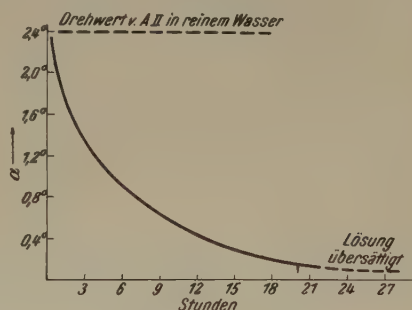


Abb. 2. Änderung des Drehwinkels beim Übergang A II → A III im Phosphatpuffer von pH 7.

Durch diese Befunde scheint uns für die seinerzeitige Formulierung der Waldenschen Umkehrreaktion des Adrianols (I → Ia → II) eine weitere Stütze gebracht.

2. b) *Acetylwanderungen O → N.* O-Acetylderivate von 1,2-Aminoalkanolen sind nur in Form der Salze stabil (auch in Lösung), während beim Versuch, die Base mit Alkali in Freiheit zu setzen, nicht diese, sondern infolge sehr rascher Umlagerung das äußerst schwach basische N-Acetylderivat anfällt.

Am opt. akt. O-Diacetyladianolchlorhydrat A II¹⁹ gelingt es, diese Acetylwanderung an Hand des starken Drehungsabfalles sichtbar zu machen und ihren Verlauf dadurch zu bremsen, daß das Ausgangsmaterial nicht in Alkalien, sondern in ausreichender Menge Phosphatpuffer von pH 7 gelöst wird. Die Umlagerung im Phosphatpuffer ist dann in 24 Stdn. beendet (siehe Abb. 2). Das isomere A III scheidet sich aus der Lösung aus.

Am Diastereomerenpaar Ephedrin-Pseudoephedrin konnte *Welsh*¹⁵ zeigen, daß die Umlagerung des O-Acetylpseudoephedrins rascher erfolgte als die des diastereomeren Ephedrinderivats. *Welsh* verfolgte die Umlagerungsgeschwindigkeit O-Acetyl-Base $\rightarrow$ N-Acetylderivat an der Geschwindigkeit des Verblässens der durch die Base hervorgerufenen Indikatorfärbung.

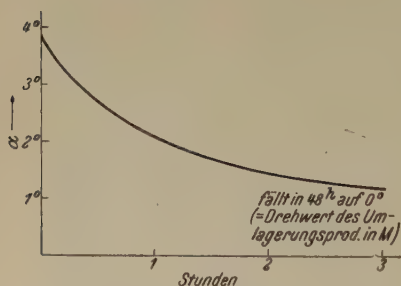
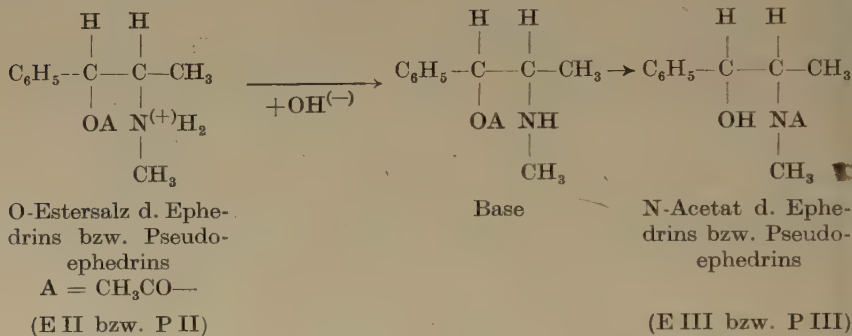


Abb. 3. Acetylwanderung $\text{O} \rightarrow \text{N}$ [(—)Ephedrinderivat E II $\rightarrow$ E III in Methanol].

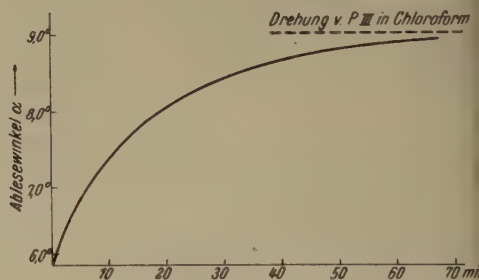


Abb. 4. Acetylwanderung $\text{O} \rightarrow \text{N}$ [(+)Pseudoephedrinderivat P II $\rightarrow$ P III in Chloroform].

Im Besitz des aktiven O-Acetylephephrinhydrochlorids³, um dessen Darstellung sich *Welsh* vergeblich bemühte¹⁵, untersuchten wir die Umlagerung in nicht wäßrigen Lösungsmitteln, wie Methanol und Chloroform, versetzt mit organischen Basen (Diäthylamin und Diisobutylamin) an der Änderung des Drehwinkels. Wieder erwies sich die Wanderungsgeschwindigkeit als konstitutionsabhängig und war am Pseudoephedrin rascher als am Ephedrin, obendrein war ein Einfluß des Lösungsmittels festzustellen; die Geschwindigkeit in Methanol ist um so viel größer als in Chloroform, daß einerseits die Umlagerung des Pseudoephedrinderivats in Methanol infolge zu großer, die des Ephedrinderivats in Chloroform infolge zu kleiner Geschwindigkeit nicht verfolgt werden konnte (siehe Abb. 3 und 4). Darnach wird bei den Versuchen mit

Pseudoephedrin in Methanol eine fast quantitative, bei dem Ephedrin in Chloroform eine nur zirka 10%ige Ausbeute an Umlagerungsprodukt erzielt (siehe Tabelle 4, S. 49).

Auf Grund dieses Verhaltens hofften wir, im Ansatz O-Acetyephedrin-chlorhydrat-Diäthylamin-Chloroform die sonst nicht faßbare O-Acetylbase isolieren zu können. Dies gelang nicht. Aus den vom Diäthylamin-chlorhydrat befreiten Lösungen (Konzentration und Ätherfällung), aus welchen durch Verdampfen des Chloroforms auch das gleichflüchtige, in geringem Überschuß angewandte Diäthylamin abgetrennt wurde, konnte nur ein Öl erhalten werden, welches spontan zu kristallisiertem *N-Acetat* erstarrte.

3. Drehungsanomalien opt. akt. N-Acetyl-methylamino-phenylalkanole.

Untersucht wurden als Verbindung mit einem Asymmetriezentrum das O, N-Diacetyladianolderivat (Acetyl-methylaminomethyl-3-acetoxyphe-nyl-carbinol (A III, Formel siehe Abschnitt 1 e), als Verbindungen mit 2 Asymmetriezentren die beiden Diastereomeren N-Acetyephedrin und N-Acetylpseudoephedrin (E III und P III, Formeln siehe Abschnitt 2 b). Vergleich erfolgte mit den nicht acetylierten Stammverbindungen und den peracetylierten Derivaten.

Der Lösungsmittleffekt. Im Gegensatz zu nichtacetylierten Stammverbindungen (E I, P I) und peracetylierten Verbindungen (A VI, E VI, P VI) zeigen das O,N-Diacetyladianol (A III) und N-Acetyephedrin (E III) eine starke Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsmittel — Methanol oder Chloroform —, nicht jedoch das Pseudoephedrin-N-Acetat (P III), welches in Methanol und Chloroform fast gleich hoch dreht. Bei Verbindungen mit positivem Lösungsmittleffekt wird in Methanol niedere, in Chloroform hohe Drehung gefunden (siehe Tabellen 1 und 2).

Tabelle 1. Adrianolderivate¹⁹.

	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{N} \end{array}$	Molekular- gewicht	Lösungs- mittel	$[\alpha]_{\text{D}}$	$[\text{M}]_{\text{D}}$
A I	H H H	167,3	M	— 34	— 56,8
A Ia	H H H HCl	203,7	W	— 47,3	— 95,8
A II	A A H HCl	287,7	W	— 70	— 201
A III	A H A	251,3	M	— 14,3	— 35
			Chfm	— 107	— 270
A IV	H A H HCl	245	W	— 70	— 183
A V	H H A	209	M	— 20	— 45
A VI	A A A	293	M	— 47	— 137
			Chfm	— 47	— 137

Tabelle 2. a) Ephedrinderivate.

	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{N} \end{array}$	Molekulargewicht	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$[\text{M}]_D$
E I	H H	165	W	— 11,2 ²¹	— 18,5
	wasserfrei		M	— 6,8 ²¹	— 11,2
		”	Chfm	— 16,8	— 27,8
E Ia	H H HCl	201,7	W	— 34,1 ²¹	— 69
E II	A H HCl	243,7	W	— 45 ³	— 110
			M	— 33,1	— 80,4
			Chfm	— 27	— 65,6
E III	H A	207,2	M	+ 1,5	+ 3,0
			A	+ 7,1 ¹⁵	+ 14,7
			Chfm	— 69 ¹⁵	— 142,8
E IIIa	H A HCl	243,7	A-W	+ 5,6 ¹⁵	+ 13,6
E VI	A A	249	M	— 62	— 154,3
			Chfm	— 73,5	— 183

b) Pseudoephedrinderivate.

	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{N} \end{array}$	Molekulargewicht	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$[\text{M}]_D$
P I	H H	165	M	+ 52,7 ²¹	+ 86,9
			Chfm	+ 88,6	+ 146,2
P Ia	H H HCl	201,7	W	+ 61,1 ²¹	+ 123
P II	A H HCl	243,7	W	+ 98,6 ¹⁵	+ 240
			M	+ 84,6	+ 205
			Chfm	+ 86	+ 209,8
P III	H A	207,2	A	+ 113,8 ¹⁵	+ 236
			Chfm	+ 122 ¹⁵	+ 253
P IIIa	H A HCl	243,7	A-W	+ 93,3 ¹⁵	+ 227
P VI	A A	249	M	+ 112	+ 280
			Chfm	+ 118	+ 293,5

Der Konzentrationseffekt. Die Verbindungen mit positivem Lösungsmittelleffekt (Adrianol und Ephedrinderivat) zeigen in Chloroform einen deutlichen Konzentrationseffekt; die Drehung fällt mit zunehmender Konzentration (über 10%) stark und nähert sich dem Methanolwert (Abb. 5). Die Drehung des Pseudoephedrinderivats in Chloroform ist hingegen nur schwach konzentrationsabhängig.

Als wesentliche Erkenntnis aus diesen Befunden scheint festzuhalten: das sich sonst in seinen chemischen, aber auch physiologischen Reaktionen vom Ephedrin nur quantitativ verschieden verhaltende diastereomere Pseudoephedrin verhält sich in opt. Hinsicht auch qualitativ verschieden!

²¹ *Emde*, Helv. chim. Acta 12, 365 (1929).

Die wahrscheinlich berechtigte Annahme, daß eine Konstanz der opt. Eigenschaften (Lösungsmittel- und Konzentrationsunabhängigkeit) das Verhalten des Moleküls und seine Stabilität irgendwie widerspiegle, würde zum Schluß führen, daß von den beiden Diastereomeren das Pseudoephedrin das stabilere sei. (Zum selben Schluß führt auch die Betrachtung präparativer Ergebnisse bezüglich der konfigurativen Beständigkeit, siehe oben 1 d.)

Die Berechtigung, die erwähnten Drehungsanomalien unter dem Titel „intramolekulare Beziehungen zwischen Hydroxyl- und Methylaminogruppe“ einzuordnen, ist noch nicht erwiesen. Eine zuerst aufgestellte Arbeitshypothese nahm eine vom Lösungsmittel mehr oder weniger begünstigte Ausbildung eines Oxy-oxazolidinringes zwischen Hydroxyl- und N-Acetylmethylaminogruppe an, wodurch ein neues Asymmetriezentrum gebildet wird. (Oxy-oxazolidonringe wurden schon von anderer Seite¹⁸ als Zwischenprodukt der Acetylwanderungen angenommen, konnten jedoch nie mit Sicherheit nachgewiesen werden.) Die Ringhypothese erfordert wegen der Konstanz des Drehwertes des Pseudoephedrins (Methanol und Chloroform) eine Zusatzannahme, vermag aber auch mit ihrer Hilfe das Erscheinungsbild nicht befriedigend zu deuten. Die Zusatzannahme sei wegen ihres Zusammenhanges mit der Zuteilung der Raumformel für Ephedrin und Pseudoephedrin kurz erwähnt: Auf Grund der präparativen Ergebnisse (vgl. 1 d) ist zu folgern, daß Pseudoephedrin das stabilere der beiden Diastereomeren sei. Zwei Bedingungen könnte man für das Stabilitätsmaximum dieser Base als nötig erachten, nämlich:

1. Möglichste Nähe der beiden polaren Gruppen OH und $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$.
2. Möglichste Entfernung der beiden Raumgruppen CH_3 und C_6H_5 .

Diese Bedingungen führen zu einer Behinderung (Einschränkung) der völlig freien Drehbarkeit. So gelangt man — da die Anordnung am C_2 bewiesenermaßen ident²¹ und nur die am C_1 verschieden ist — nur für eines der beiden Diastereomeren zu einer Formel, in welcher beide Bedingungen des Stabilitätsmaximums gleichzeitig erfüllbar sind. Die so abgeleitete Raumformel des Pseudoephedrins, welches auf Grund präparativer Erfahrungen als das stabilere Isomere anzusehen ist, ist

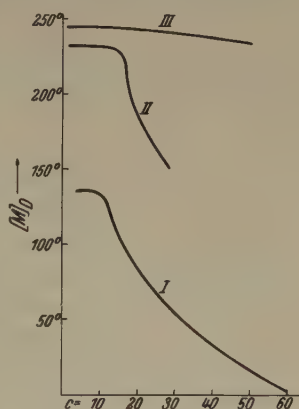


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit von $[\text{M}]_D$ in Chloroform. I: N-Acetyephedrin. II: O, N-Diacetyladianol. III: N-Acetylpseudoephedrin.

ident mit der von *Freudenberg*²² und *Leithe*²³ vorgeschlagenen und bewiesenen.

Eine weitere Bearbeitung des Problems der Drehungsanomalien muß unbedingt außer den intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Hydroxyl- und N-Acetylmethylaminogruppen auch die intermolekularen sowie Solvationseffekte diskutieren.

Jedenfalls aber weisen die beschriebenen Drehungseffekte erneut auf den höchst spezifisch konstitutiven Charakter der opt. Aktivität hin, welche in empfindlichster, aber leider heute noch schwer deutbarer Weise Änderungen im Feinbau der Moleküle registriert.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. W. Kuhn, Basel für die freundliche briefliche Diskussion der im letzten Abschnitt erwähnten Befunde danken.

Anmerkung bei der Korrektur.

Erst nach Abgang des Manuskriptes am 25. 7. 1949 kam uns zur Kenntnis, daß *Bruckner* und Mitarbeiter²⁴ jüngst auf Grund der Beobachtung über die relativ verschiedene Leichtigkeit der Acylwanderung $N \rightarrow O$ an diastereomeren, jedoch *racemischen* N-Acyl-phenylalkanolaminen zu ganz ähnlichen Schlüssen bezüglich der räumlichen Beziehungen zwischen Aminogruppe und Hydroxylgruppe gekommen sind. Dortselbst entnehmen wir auch, daß von *Huggins*²⁵ H-Brücken als intramolekulare Wechselwirkung zwischen Hydroxyl- und Amidgruppe diskutiert worden sind.

Die Allgemeinheit des Auftretens der Drehungsanomalien von N-acetylierten 1,2-Aminoalkoholen wird ferner durch die Befunde an dem jüngst aufgefundenen Antibioticum Chloromycetin dargetan, welches ein d-threo-N-1,1'-Dihydroxy-1-(p)-nitrophenylisopropyl-dichloracetamid ist²⁶. Die Drehung schwankt von $+19^\circ$ in Alkohol auf $-25,5^\circ$ in Essigester. Nach diesem Verhalten wäre es dem N-Acetyl-1-ephedrin vergleichbar, doch sind die Verhältnisse durch die Anwesenheit zweier zur Acylamidogruppe räumlich gleichwertiger alkoholischer Hydroxylgruppen verwickelter. Tatsächlich entschlossen sich die Bearbeiter auf Grund des optischen Vergleichs zwischen Norephedrin und dem entacetylierten Chloromycetin in Form der Basen und der p-Nitrobenzoate dieses der pseudo-Reihe zuzuordnen. Vom synthetisch gewonnenen zweiten Racemat scheint leider noch keine Spaltung durchgeführt worden

²² *Freudenberg*, Liebigs Ann. Chem. **510**, 223 (1934).

²³ *Leithe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 660 (1932).

²⁴ *V. Bruckner*, J. org. Chem. **14**, 337 (1949).

²⁵ J. org. Chem. **1**, 409 (1936).

²⁶ *M. C. Rebstock*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2458 (1949).

zu sein und der wesentliche Vergleich des Drehungsverhaltens der Erythro-Acylamide steht damit noch aus.

Experimenteller Teil²⁷.

Versuche zu Abschnitt 1 d und 1 e (K. Biemann und W. Sachsenmaier):

Beobachtungen über die Beständigkeit des opt. Reinheitsgrades der Adrianolbase (bzw. ihrer Acetylderivate) beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren (bzw. bei Rückverseifung von Acetylderivaten zur Base mit Säuren derselben Normalität). Drehungsbestimmung des aktiven Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol (Adrianol, Formel A I): die (+)-Base, Schmp. 175°, zeigte in wäbr., mit Salzsäure neutralisierter Lösung ein $[\alpha]_D^{20} = +56^\circ$ (0,4858 g Base mit 2,91 ccm HCl ad 10 ccm W., 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +2,72^\circ$). Für aus der Base hergestellte Chlorhydrat vom Schmp. 143° wurde ein $[\alpha]_D^{20} = +47,3^\circ$ gefunden (0,486 g Chlorhydrat ad 10 ccm W., 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +2,30^\circ$).

Die folgende Tabelle 3 zeigt den jeweiligen Verlust an optischer Reinheit der Adrianolbase A I beim Erhitzen mit Mineralsäuren verschiedener Konzentration, bzw. beim Verseifen verschiedener Acetylderivate unter den gleichen Bedingungen.

Die betreffenden Einwaagen wurden in der angegebenen Säure gelöst und die angegebene Zeit unter Rückfluß gekocht. Bei den Versuchen mit 2 n HCl wurde vorher in 2 ccm der Lösung der Drehwert bestimmt (Spalte 1) und auch nach dem Kochen. Hierauf wurde im Wasserstrahlvak. der Trockenrest hergestellt und mit 250 mg die Drehung bestimmt (Spalte 2). Dieses Rohprodukt wurde nun in allen Fällen der HCl-Behandlung aus Methanol-Äther umgelöst und der Drehwert der Reinsubstanz bestimmt (Spalte 3). Bei Verseifung mit H₂SO₄ wurde mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Es wurde festgestellt, daß sich der optische Reinheitsgrad beim Eindampfen im Vak. nicht verringert, wohl aber wenn über freier Flamme und Normaldruck gearbeitet wird (siehe 1. Versuch dieser Reihe). Die spezifischen Drehwerte dieser Gruppe sind infolge apparativer Mängel auf $\pm 1,5^\circ$ genau anzusehen. Sollwert sämtlicher in Spalte 3 angeführter, säurebehandelter Basenproben bzw. verseifter Acetylderivate: $[\alpha]_D = 56^\circ$.

Versuche zum Abschnitt 2 a (W. Koller):

Die Reaktion des N-Acetylmethylamino-methyl-4-acetoxypheyl-chlor-methan III mit Wasser.

Darstellung von (III) aus Methylaminomethyl-4-acetoxypheylchlor-methanhydrochlorid (I)⁵ durch Kochen mit Acetylchlorid. 7 g I wurden mit 70 ccm Acetylchlorid unter Rückfluß und Phosphorpentoxydabschluß gekocht (Lösung nach 3 Stdn.). Nach weiterem 77stündigem Kochen entwickelten sich nur mehr Spuren von HCl. Nach Vertreiben des überschüssigen Acetylchlorids bei 65° Badtemp. zuletzt bei 30 Torr wurde zur völligen Entfernung des restlichen Acetylchlorids der ölige Rückstand 3mal in 30 ccm abs. Benzol aufgenommen und bei 65° Badtemp. und 30 Torr verdampft. Der ölige Eindampfrest wurde mit 200 ccm abs. Äther aufgeköcht (15 Min.), von einer

²⁷ Auf Ersuchen der Schriftleitung erfolgte die Wiedergabe der Versuche zum Teil in abgekürzter Tabellenform.

Tabelle 3.

Substanz		Spalte 1		[α] _D	Erhitzungs- dauer (Std.)	Spalte 2	Spalte 3
		Ein- waage g	Volum ad cem			[α] _D A I Hydrochlorid (Ausbeute)	
						Rohprodukt	Reinsubstanz
2,0n HCl	(+)-Adrianol A I	1,54	20,0	+ 55,2°	3 ²⁸	—	+ 46,6° 81%
	(+) A I	1,98	20,0	+ 54,5°	2	+ 53° 91%	+ 52,5° 83%
	(—)-O-Diace- tat · HCl A II	2,05	20,0	— 59,9° ²⁹	2	— 45° 93,5%	— 47,5° 84,5%
	(—)-O,N-Diace- tat A III ...	2,08	20,0	— ³⁰	2	— 29,7° 98%	— 29,8° 82,5%
0,5n HCl	(—) A II	0,50	5,0	—	1	—	— 55,4° 79%
	(—) A III	0,515	8,0	—	8	—	— 41,4° 83%
	(+)-N-Mono- acetat A V ..	0,35	7,0	—	2	—	+ 39,9° 68%
0,25n HCl	(—) A III	0,25	13,0	—	4	—	— 41,9° 81%
2,0n H ₂ SO ₄	(—) A I	1,67	50,0	—	6	—	— 53,2°
	(—) A III	1,00	3,0	—	2	—	— 47,5° 67%

Optische Beständigkeit des Ephedrins beim einstündigen Erhitzen auf 100° in salzsaurer Lösung:

		[α] _D	
		vorher	nachher
(—)-Ephedrinhydrochlorid	1,20 g in 20,0 cem 0,5 n HCl	— 33,4°	— 33,4°
„	1,20 g in 20,0 cem 2,0 n HCl	— 33,4°	— 33,4°

sehr geringen Menge Kristallen (Ausgangsmaterial) die Lösung abgegossen und auf zirka 30 cem eingengt. Beim Erkalten kristallisierte (III) in farblosen Prismen aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde 2 Std.

²⁸ Trockenrest bei Normaldruck über freier Flamme!

²⁹ Dieser vor dem Erhitzen nach 40 Min. Stehen bestimmte Wert steht mit der unter der Annahme einer völligen Verseifung der 3-Acetoxygruppe zum Carbinolacetat berechneten Drehung im Einklang.

³⁰ A III geht erst beim Kochen in Lösung.

in Eis-Kochsalz-Gemisch gestellt, der Äther abgegossen und 2mal mit wenig abs. Äther dekantiert.

Ausbeute: 7 g (98% d. Th.). Aus abs. Äther umkristallisiert. Schmp. 79 bis 83°.

$C_{13}H_{16}O_3NCl$ (269,72). Ber. C 57,89, H 5,98, Cl 13,15.

Gef. C 58,07, H 6,11, Cl 12,72.

Die Verbindung löst sich gut in Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Wasser. Im verschlossenen Gefäß aufbewahrt, zersetzt sich die Verbindung unter Bildung einer rotbraunen, klebrigen Masse, dabei tritt Geruch nach Salz- und Essigsäure auf. Über Silicagel und festem KOH dagegen ist sie haltbar.

Reaktion von (III) zu (IV) Methylaminomethyl-4-acetoxyphenylcarbinol-acetathydrochlorid⁴. Die Umlagerung von (III) in (IV) wurde erstmalig beobachtet, als versucht wurde, die Substanz aus Aceton und Äther umzukristallisieren und ein Produkt erhalten wurde, welches von 153 bis 155°, also um 73° höher als das Ausgangsmaterial schmolz.

$C_{13}H_{18}O_4NCl$ (287,74). Ber. Cl 12,33. Gef. Cl 12,37.

Die Löslichkeiten von (IV) sind gänzlich verschieden von (III) und sprechen für das Vorliegen einer salzartigen Verbindung (leicht löslich Wasser, schwer Aceton, unlöslich Äther, Benzol). Die Vermutung, daß es sich um (IV) handeln könne, wurde durch die Mischprobe bestätigt.

Die Umlagerung läßt sich sehr gut bei Verwendung von Lösungsmitteln beobachten, in denen (III) gut, (IV) jedoch schlecht löslich ist, also Benzol, Äther, besonders schön bei Aceton. Löst man (III) in einem dieser Lösungsmittel und läßt über Nacht offen stehen, so ist (IV) zum größten Teil auskristallisiert. Auch Wasser allein bewirkt die Umlagerung, nur geht sie im heterogenen System, das durch Schwerlöslichkeit von (III) bedingt ist, langsam vor sich. Erwärmt man die Substanz am Wasserbad bis zur vollständigen Lösung und verdampft das Wasser im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd, so erhält man quantitativ (IV).

Verfolgung der Reaktion (III) → (IV) und Messung der pH-Wertänderung (Abb. 1). Für beide Messungen erwies sich Aceton-Wasser (1:1), in dem sich sowohl (III) als (IV) gut lösen, als sehr geeignet.

Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer 0,0617 molaren Aceton-Wasser-(1:1)-Lösung von (III) bei 18° mit der Zeit. 1,5 ccm Aceton; 1,5 ccm Leitfähigkeitswasser; 0,05 g Substanz. Stromquelle 4 V (Akku); Vorschaltwiderstand 500 W.

t Min.	Spezifische Leitfähigkeit Ω^{-1}	t Min.	Spezifische Leitfähigkeit Ω^{-1}	t Min.	Spezifische Leitfähigkeit Ω^{-1}
0	0,000402	8	0,00123	24	0,00168
2	0,000643	10	0,001365	29	0,001765
4	0,000905	13	0,00152	40	0,001820
6	0,001043	19	0,00168	54	0,001845
				79	0,001845

Messung der Leitfähigkeit einer 0,0617 molaren Aceton-Wasserlösung des (IV) Chlorhydrates: 0,001845 Ω^{-1} .

Änderung des pH-Wertes einer 0,0555molaren Lösung von (III) in Aceton-Wasser 1:1 bei 18°, gemessen mit der Chinhydronelektrode.

pH	t Min.	pH	t Min.	pH	t Min.
5,62	0,22	4,09	14,47	3,48	30,35
5,50	0,40	4,03	16,03	3,46	30,35
5,41	1,03	3,98	16,45	3,42	34,00
5,34	1,30	3,92	17,50	3,40	35,00
5,25	2,13	3,87	19,11	3,36	37,08
5,17	2,46	3,83	20,38	3,34	39,38
5,11	3,12	3,78	21,39	3,34	41,30
4,91	4,50	3,75	23,01	3,32	43,38
4,73	7,00	3,75	23,58	3,28	45,00
4,65	7,48	3,67	21,26	3,25	46,30
4,53	9,23	3,64	25,07	3,25	50,45
4,46	10,26	3,61	25,50	3,22	52,30
4,39	11,07	3,56	26,58	3,21	54,00
4,29	11,49	3,54	28,12	3,18	56,30
				3,10	100,00

pH-Wert einer 0,0555 molaren Aceton-Wasser-Lösung des Chlorhydrats (IV), gemessen mit der Chinhydron-Elektrode: 3,10.

Versuche zu 2 b (K. Biemann).

Umlagerung von *O*-Diacetyl-(—)-Adrianolhydrochlorid A II in *O*,*N*-Di-acetyl-(—)-Adrianol A III in Phosphatpuffer pH 7. 1,60 g A II wurden ad 100 ccm eines Phosphatpuffers (Sørensen) 5facher Konzentration gelöst und sofort in einem 2-dm-Rohr die Drehung bestimmt.

Anfangswert (3 Min.) $\alpha = -2,1^\circ$. Nach 24 Stdn. war die Drehung auf $-0,1^\circ$ gesunken und veränderte sich nicht mehr (Abb. 2). 80 ccm der Lösung (beim Umschütteln war spontan Kristallisation eingetreten) wurden mit NaCl gesättigt und mit Essigester erschöpft. Trockenrest 1,0 g A III (= 89,5% Ausbeute). Aus Aceton-Äther umkristallisiert Schmp. = 76 bis 78,5°. $[\alpha]_D = -92^\circ$ in Chloroform, $[M]_D = -231^\circ$ ($\alpha_D = -4,6^\circ$; 0,2 g ad 4 ccm, 1-dm-Rohr).

Überführung des *O*-Acetyl-(—)-ephedrin-hydrochlorids (E II) in *N*-Acetyl-(—)-ephedrin (E III). Diese Reaktion wurde in einer vorigen Mittlg.³ bereits beschrieben, das Reaktionsprodukt aber nach Mitchell⁴ als *O*-Acetylbase erwähnt, was nach neueren Untersuchungen von L. Welsh¹⁵ zu korrigieren ist. Die Identität der Verbindung mit der nach Welsh dargestellten wurde durch Mischprobe und Drehung erwiesen und damit gleichzeitig ein weiterer Beweis für die konfigurative Reinheit des *O*-Acetyl-(—)-ephedrin-hydrochlorids erbracht.

1,5 g Hydrochlorid wurden in 6 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit 4 ccm gesättigter Pottaschelösung versetzt. Beim Eintropfen bildet sich eine Trübung, die sich beim Umschütteln klar löst (End-pH 11). Nach Chloroformextraktion resultierte ein Öl, welches mit Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht wurde. 1,05 g (82% d. Th.) vom Schmp. 84 bis 87°. Mischprobe mit einem nach Welsh dargestellten Vergleichspräparat ergab

keine Depression. Der Endwert steht in befriedigender Übereinstimmung³¹: $[\alpha]_D^{20} = -73,4^\circ$ (0,309 g ad 6 ccm Methanol, $\alpha_D = -3,65^\circ$).

$O \rightarrow N$ -Acylwanderungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Zur raschen, wenn auch approximativen polarimetrischen Verfolgung der Reaktion wurde das entsprechende O-Acetyl-hydrochlorid in Chloroform bzw. Methanol gelöst und mit 1,75 Mol Diisobutylamin versetzt, die Mischung 10 Sek. umgeschüttelt und darauf so rasch als möglich die Drehung bestimmt (Zusammenstellung Tabelle 4).

Kontrolle und Aufarbeitung der Versuche geschah auf folgende Weise: Zur Bestimmung des theoret. Enddrehwertes wurden (N-Acetylderivat + Diisobutylamin-hydrochlorid + Diisobutylamin im Molverhältnis 1:1:0,75) in der entsprechenden Menge Methanol bzw. Chloroform gelöst und polarisiert.

Zur präparativen Aufarbeitung der Versuche nach Erreichung der Konstanz des Drehwinkels wurde aus einem aliquoten Teil der Reaktionslösung der Vakuumtrockenrest bei 50° Badtemp. hergestellt und daraus der ätherunlösliche, wasserlösliche Anteil isoliert. Dieser bestand, beurteilt nach Schmelzbereich und Drehung sowie dem pH der wässrigen Lösung, aus Diisobutylaminhydrochlorid und war nur bei Versuch 1 und 1a mit zirka 25% O-Acetylhydrochlorid verunreinigt. Aus den ätherlöslichen Anteilen wurde das Umlagerungsprodukt durch Kristallisation abgeschieden und durch Mischprobe identifiziert.

Tabelle 4. Zeitliche Änderungen der molaren Drehwerte im System: O-Acetyephedrin bzw. O-Acetylpseudoephedrin HCl + Diisobutylamin.

Versuch Nr. 1 (—)-Ephedrinderivat in Methanol, Nr. 1a in Chloroform, Nr. 2 (+)-Pseudoephedrinderivat in Methanol, Nr. 2a in Chloroform.

Versuch Nr.	Reines O-Acetylchlorid-hydrochlorid $[M]_D$	Gemische mit Diisobutylamin				Reine N-Acetyl-derivate $[M]_D$	Präparative Ausbeute (N-Acetat)
		Anfangswert α	Zeit	Endwert α	Kontrollgemisch		
1	— 80,4°	— 83,7°	nach 48 Std.	— 0,1°	0,0°	+ 3,0°	65%
1a ³²	— 65,6°	— 118°	nach 24 Std.	unverändert	— 93° ³³	— 142°	10%
2	+ 205°	+ 241°	nach 24 Std.	unverändert	+ 243°	+ 236°	96%
2a	+ 209,8°	+ 170°	nach 4 Std.	+ 262,5°	+ 261°	+ 253°	97%

³¹ Das zur Verfügung stehende Polarimeter gestattete nur auf $\pm 0,1^\circ$ genaue Ablesungen.

³² Die ätherlöslichen Anteile enthielten kein O-Acetyl-ephedrin-hydrochlorid (eine Ausschüttelung mit verd. HNO_3 enthielt kein ionogenes Chlor). Nach Neutralisation der Hauptlösung mit Äther-HCl resultieren 0,55 Kristalle, die zu 75% aus O-Acetylhydrochlorid und 25% Diisobutylaminhydrochlorid bestehen. Schmelzbereich 160 bis 170° , $[\alpha]_D^{20} = -20^\circ$ in Chloroform. Das Vorliegen von N-Acetyephedrin-hydrochlorid (*Welsh*) ist nach der neutralen Reaktion der wäbr. Lösung dieses Niederschlages ausgeschlossen. Die Mutterlauge des Salzniederschlags ergab 0,05 g krist. N-Acetyl(—)

Versuche zur Darstellung der freien O-Acetyl-(—)-ephedrinbase mit Diäthylamin (vgl. Fußnote 32, oben). 1,5 g O-Acetyl-(—)-ephedrin-hydrochlorid (E II), in 7,5 ccm Chloroform gelöst, mit 1,8 ccm Diäthylamin (= 3 Mol) versetzt, wurde 15 Min. lang geschüttelt, bei 40° Badtemp. das Lösungsmittel und überschüssiges Diäthylamin im Vak. entfernt und der Rückstand in 25 ccm Äther aufgeschlämmt. Es wurde vom gebildeten Diäthylamin-hydrochlorid (0,65 g = 98% d. Th., Schmp. 227°) abfiltriert, 2mal mit Äther nachgewaschen und der ölige Trockenrest des Filtrats im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zur völligen Entfernung des überschüssigen Amins 2 Stdn. aufbewahrt. Nach dieser Zeit war jedoch alles umgelagert und durchkristallisiert. 1,21 g (= 95% d. Th.), Schmp. 85 bis 87°. Keine Depression mit N-Acetyl-(—)-ephedrin. Die wäßrig-alkohol. Lösung reagierte bereits neutral.

Versuche zu Abschnitt 3 (K. Biemann).

1. *O,N-Diacetat des (—)-Ephedrins und (+)-Pseudoephedrins*. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte in gleicher Weise, es konnte jedoch nur das Derivat des Pseudoephedrins kristallisiert erhalten werden (Schmp. 67 bis 70°). Je 1,0 g der Basen wurde in 5 ccm Pyridin (6,3 Mol) gelöst, mit 1,72 ccm (3 Mol) Essigäthydrid versetzt und 48 Stdn. bei 20° belassen. Die aus dem mit angesäuerter Kochsalzlösung aufgenommenen Eindampferest durch Äther isolierten Acetate wurden bei 1,5 Torr und Luftbadtemp. von 150° als farblose Öle destilliert (90% d. Th.). Beide Öle zeigten denselben Brechungsindex $n_D^{21} = 1,5118$. Zur Bestätigung der Konstitution wurde eine Acetylbestimmung vorgenommen.

(—)-Ephedrin-diacetat: $C_{14}H_{19}O_3N$. CH_3CO : Ber. 34,6; gef. 35,4.
 $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = $-73,5^\circ$ (0,32 g ad 6,0 ccm Chfm, $\alpha_D = -3,9^\circ$);
 $[\alpha]_D^{20}$ (in Methanol) = -62° (0,29 g ad 6,0 ccm M, $\alpha_D = -2,95^\circ$).

(+)-Pseudoephedrin-diacetat: $C_{14}H_{19}O_3N$. CH_3CO : Ber. 34,6; gef. 36,4.
 $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform) = $+118^\circ$ (0,35 g ad 6,0 ccm Chfm, $\alpha_D = +6,85^\circ$);
 $[\alpha]_D^{20}$ (in Methanol) = $+112^\circ$ (0,313 g ad 6,0 ccm M, $\alpha_D = +5,95^\circ$).

2. *Vergleich des molaren Drehvermögens von N-Acetylmethylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinol A III und N-Acetylmethylaminomethyl-3-acetoxyphenyl-carbinolacetat A VI in verschiedenen Lösungsmitteln*. Drehungsbestimmungen an Substanz (Formel A III), wo nicht anders angegeben Einwage ad 10 ccm des betreffenden Lösungsmittels gelöst, 1-dm-Rohr, D-Linie. Mol.-Gewicht des O,N-Diacetylderivats: 251.

ephedrin (Mischprobe), 10% d. Th. Darnach müßte vor der Äthersalzsäurefällung freie O-Acetylbase vorgelegen haben.

³³ Der Drehwert scheint hier beim N-Acetyl-(—)-ephedrin durch das zugesetzte Diisobutylamin in Chloroform erniedrigt zu sein; Methanolzusatz zeigt den gleichen Effekt.

³⁴ Das O,N-Diacetylderivat der Formel (III) kann aus wäßrig-methanol. Lösung unverändert wiedergewonnen werden: 506 mg Sbst. wurden in 5 ccm 50%igem Methanol gelöst und bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach einiger Zeit wurde der Trockenrest im Vak. hergestellt. Die in einer Ausbeute von 500 mg erhaltenen Kristalle erwiesen sich nach Schmp. und Mischprobe als identisch mit der eingesetzten Verbindung.

Lösungsmittel	Einwaage	α_D	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	[M]
Chloroform	0,4888	— 4,47°	— 91,5°	— 230°
Chloroform, alkoholfrei .	0,3151	— 3,39°	— 107,5°	— 270°
Pyridin	0,5040	— 2,41°	— 47,9°	— 120°
Aceton.....	0,8831	— 3,53°	— 40°	— 100°
Aceton-Wasser, Verd. ..	9 ccm obiger Lösung ad 25 ccm W, $c = 3,18$	— 0,15° (2-dm-Rohr)	— 2,36°	— 5,9°
Wasser	0,124 g	0°	—	—
Methanol.....	0,9976	— 1,41°	— 14,1°	— 35°
Methanol-Wasser ³⁴ , Verdünnung	9 ccm obiger Lösung ad 25 ccm W, $c = 3,59$	+ 0,28° (2-dm-Rohr)	+ 3,91°	+ 9,8°
Methanol.....	1,0016	— 1,50°	— 15,0°	— 37,6°
Methanolverdünnung ...	9 ccm obiger Lösung ad 25 ccm M, $c = 3,6$	— 1,00° (2-dm-Rohr)	— 13,9°	— 35°
Acetonitril	0,4942	— 2,19°	— 44,4°	— 111°

Drehungsbestimmungen an Substanz A VI. Mol.-Gewicht des O,N-Tri-acetylderivats: 293.

Lösungsmittel	Einwaage	α_D	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	[M]
Chloroform	0,2996	— 1,40°	— 46,8°	— 137°
Pyridin	0,3129	— 1,80°	— 57,3°	— 168°
Aceton.....	0,4207	— 2,03°	— 48,2°	— 142°
Aceton-Wasser, Verd. ..	9 ccm obiger Lösung ad 25 ccm W, $c = 1,515$	— 1,81° (2-dm-Rohr)	— 59,8°	— 175°
Methanol.....	0,3245	— 1,50°	— 46,2°	— 135°
Methanol-Wasser, Verd..	0,3286 ad 10 ccm M, davon 9 ccm ad 25 ccm W, $c = 1,183$	— 1,30° (2-dm-Rohr)	— 55°	— 161°

3. *Drehungsbestimmungen zu in Tabelle 2 angeführten Ephedrin- und Pseudoephedrinderivaten*³¹.

Substanz	Ein- waage	ad ccm	Lö- sungsm.	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
(—)-Ephedrin E I	0,6078	6,0	Chfm	— 1,7°	— 16,8°	— 27,8°
(—)-O-Acetyephedrin . . HCl E II	0,200 0,206	6,0 6,0	Chfm M	— 0,9° — 1,1°	— 27° — 33,1°	— 65,6° — 80,4°
(—)-N-Acetyephedrin E III	0,211	2,1	M	+ 0,15°	+ 1,5°	+ 3,0°
Analoge Pseudoephedrin- derivate:						
(+) P I	0,388	6,0	Chfm	+ 5,7°	+ 88,6°	+ 146,2°
(+) P II	0,199 0,290	6,0 10,0	Chfm M	+ 2,85° + 2,45°	+ 86° + 84,6°	+ 209,8° + 205°

4. *Konzentrationsabhängigkeit der Drehwerte in Chloroform* (Abb. 5)³¹.

N-Acetyl-(—)-ephedrin E III				O,N-Diacetyl-(—)-adrianol A III			
c	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	c	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
32	— 8,2°	— 25,6°	— 53°	30,9	— 18,0°	— 55,6°	— 148,5°
25,6	— 8,3°	— 32,4°	— 67,2°	23,7	— 15,4°	— 64,7°	— 166°
21,9	— 8,35°	— 38°	— 78,7°	20,3	— 13,7°	— 67,5°	— 180°
16	— 7,85°	— 49°	— 103°	17,4	— 13,0°	— 75,0°	— 202°
12,3	— 6,95°	— 57,2°	— 118,3°	14,9	— 12,1°	— 81°	— 217°
10,5	— 6,5°	— 61,8°	— 127,8°	9,7	— 7,9°	— 81,6°	— 218°
9,4	— 6,2°	— 66,2°	— 136,8°	N-Acetyl-(+)-pseudoephedrin (P III)			
7,7	— 5,2°	— 67°	— 138,5°	42	+ 49,6°	+ 118°	+ 244°
4,7	— 3,25°	— 69°	— 142,8°	21	+ 24,5°	+ 116°	+ 240°

Mangandioxyd als Radiokolloid.

Von

E. Broda und J. Erber.

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium
der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Ältere Beobachtungen an Radiokolloiden.

Radioaktive Stoffe („Radioelemente“) sind bekanntlich noch in außerordentlich kleiner Konzentration nachweisbar. Als Einheit der Radioaktivität gilt das Curie (C); ein Präparat hat die Stärke 1 C, wenn es im gleichen Zeitraum ebenso vielen Zerfallsprozessen unterliegt wie ein Gramm Radium ($3,7 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$). Vom Standpunkt der experimentellen Nachweisbarkeit ist schon ein Mikrocurie ($1 \mu\text{C} = 10^{-6} \text{ C}$) eine große Menge. Eine Quantität a (in Gramm) eines Radioelements X hat diese Stärke, wenn

$$a = 10^{-6} \tau_X \cdot A_X / \tau_{\text{Ra}} \cdot A_{\text{Ra}},$$

wo τ_X und τ_{Ra} die Halbwertszeiten von X und von Radium (1590 Jahre) und A_X und A_{Ra} die Atomgewichte bezeichnen. Z. B. besitzen im Falle des β -aktiven Bleisotops Thorium B (Halbwertszeit 10,6 Stunden)

$$a = 10^{-6} \cdot 10,6 \cdot 212/24 \cdot 365 \cdot 1590 \cdot 226 = 7,15 \cdot 10^{-13} \text{ g}$$

die Aktivität $1 \mu\text{C}$. Eine ThB-Lösung von $1 \mu\text{C/Liter}$ ist daher $3,4 \cdot 10^{-15}$ molar; das entsprechende Ionenprodukt von Pb(OH)_2 ist unter Annahme völliger Dissoziation in neutraler Lösung $(3,4 \cdot 10^{-15}) (10^{-7})^2 = 3,4 \cdot 10^{-29}$. Daß nun bei derartig kleinen Konzentrationen dennoch Fällungsreaktionen möglich sind, muß zunächst überraschen. So werden für das Löslichkeitsprodukt von Bleihydroxyd Werte zwischen 10^{-15} und 10^{-10} angegeben¹. Schon Soddy² hat bemerkt, daß

¹ Siehe Haissinsky, Acta physicochim. URSS **3**, 517 (1935).

² Soddy, The Chemistry of the Radioelements. London. 1911.

sich die Radioelemente in ihren Fällungsreaktionen aus hochverdünnten Lösungen besser definiert verhalten, als man eigentlich erwarten dürfte. Es zeigt sich allgemein, daß Fällungsreaktionen mit nur in radioaktiv nachweisbaren Spuren vorliegenden Radioelementen häufig möglich sind, wenn im gleichen System bei Anwendung wägbarer Stoffmengen eine Fällung stattfindet.

Die Bildung von Niederschlägen in hochverdünnten Lösungen wurde zum erstenmal vor fast vier Jahrzehnten systematisch untersucht. *Godlewski*³ zeigte, daß in extremer Verdünnung erzeugte Niederschläge von $\text{Pb}^*(\text{OH})_2$, $\text{Bi}^*(\text{OH})_3$ und $\text{Po}^*(\text{OH})_x$ (die Sterne zeigen Radioaktivität der Atome an) nach Art von hydrophoben Kolloiden im elektrischen Feld wandern. Die Substanzen werden stark von Filtrierpapier adsorbiert. Auch Abscheidung durch Zentrifugierung — also ohne Mitwirkung fester Grenzflächen — ist möglich⁴. *Paneth*⁵ fand, daß die gleichen Stoffe bei der Dialyse durch Pergament zurückgehalten werden. *Hevesy* und *Paneth*⁶ schlossen aus dem Wert der Diffusionskoeffizienten dieser Körper, daß der mittlere Teilchenradius $\sim 5 \text{ \AA}$ betragen dürfte. Die seither als „Radiokolloide“ bezeichneten Kolloide sind also höchst-dispers. Schließlich gelang es *Frl. Chamie*⁷, die Bildung von Aggregaten bei Fällungsreaktionen in den hochverdünnten Lösungen anschaulich nachzuweisen: Die Flüssigkeiten wurden mit der Oberfläche einer Photoplatte in Berührung gebracht, wobei sich unter Mikroskop zeigte, daß die etwa 15 bis 30 Mikron langen Spuren der (α -)Strahlen an gewissen Stellen sternförmig konzentriert erscheinen. Solche durch Radiokolloide (Poloniumhydroxyd) in verschiedenen Stadien der Aggregation erzeugte Sterne wurden neuerdings auch mit den verbesserten Platten der Firma Ilford⁸ von *Epstein*⁹ erhalten.

Der Mechanismus der Radiokolloidbildung.

Nach *Zsigmondy*¹⁰ und *Hahn*¹¹ sollen die Radiokolloide durch Adsorption von Ionen an Staubeilchen, Fasern usw. entstehen („Pseudokolloide“). Vor allem nach den Untersuchungen von *Haissinsky*¹² scheint es aber, daß die Radiokolloide tatsächlich echte, feinst verteilte Nieder-

³ *Godlewski*, J. Rad. **10**, 250 (1913).

⁴ *Chamie* und *Guillot*, C. R. Acad. Sci. Paris **190**, 1187 (1930).

⁵ *Paneth*, Kolloid-Z. **6**, 1, 297 (1913).

⁶ *Hevesy* und *Paneth*, siehe Anm. 5.

⁷ *Chamie*, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 1243 (1927); J. Physique Radium **7**, 345 (1946).

⁸ *Powell*, *Occhialini*, *Livesey* und *Chilton*, J. sci. Instruments **23**, 102 (1946).

⁹ *Epstein*, Dissertation Wien, 1948.

¹⁰ *Zsigmondy*, siehe Anm. 5.

¹¹ Siehe *Hahn* und *Imre*, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 161 (1929).

¹² *Haissinsky*, Les Radiocolloides. Paris. 1934.

schläge hochunlöslicher Stoffe sind. Nach *Haissinsky* kann bei solchen Stoffen — besonders Schwermetallhydroxyden und -sulfiden — die Einstellung eines echten Gleichgewichtes Lösung-Bodenkörper infolge der extrem kleinen Umlösungsgeschwindigkeit der bei Fällung zunächst entstehenden Aggregate so stark verzögert sein, daß in der Lösung Teilchen verschiedensten Dispersitätsgrades metastabil nebeneinander bestehen. Bei der Untersuchung der Löslichkeit mit den üblichen Methoden werden Werte erhalten, die die wahre Löslichkeit um viele Größenordnungen übertreffen. Auch stimmen bei derartigen Stoffen die Werte, die nach verschiedenen Methoden erhalten werden, untereinander gar nicht überein, da die verschiedenen Methoden gegenüber den Aggregaten verschiedener Größe verschieden „empfindlich“ sind. *Haissinsky* spricht daher den in der Literatur angegebenen Löslichkeitswerten der hochunlöslichen Stoffe reale Bedeutung ab. Die Radiokolloide bestehen demnach aus kleinsten Teilchen, die während der Abscheidung eines hochunlöslichen Stoffes „eingefroren“ sind. Sie stehen weder in einem äußeren Gleichgewicht mit der flüssigen Phase, noch in einem inneren Gleichgewicht. Doch können sie sich durch Altern, Wärmebehandlung usw. einem Gleichgewicht nähern. Der Begriff der Löslichkeit erhält natürlich erst für den Gleichgewichtszustand, in dem eine scharfe Phasentrennung grundsätzlich möglich ist, einen Sinn.

Nach dieser Auffassung hat die Kolloidbildung mit der Radioaktivität der Substanzen nichts zu tun, vielmehr gestattet die Radioaktivität nur den Nachweis des kolloiden Zustandes. Man muß demnach annehmen, daß z. B. inaktives Bleihydroxyd — oder auch etwa Eisenhydroxyd — in extremen Verdünnungen sich ebenso wie die Verbindungen der radioaktiven Isotope in kolloider Form ausscheiden, obwohl die in der Literatur zu findenden Löslichkeitsprodukte nicht erreicht werden. Nur ist der kolloide Zustand in solchen Fällen mangels einer empfindlichen Methode nicht nachweisbar. Die Untersuchung der Radiokolloide stellt also einfach die Anwendung der radioaktiven Indikatorenmethode auf die Untersuchung des Verteilungszustandes hochunlöslicher Stoffe dar.

Kolloidbildung von Atomen in statu nascendi.

Bisher ist anscheinend in der Literatur nicht hervorgehoben worden, daß Radiokolloide, die nicht durch Fällungsreaktionen von vorgebildeten Atomen erzeugt werden, sondern dadurch, daß man die Atome der aktiven Substanz erst in der Flüssigkeit durch eine Kernreaktion entstehen läßt, einen besonders hohen Dispersitätsgrad aufweisen sollten. Wenn die chemische Zusammensetzung des Mediums geeignet ist, wird sich an allen Stellen, wo solche Atome entstehen, sogleich ein isoliertes Molekül der hochunlöslichen Gattung abscheiden. Die mittlere Ent-

fernung der neugebildeten Moleküle voneinander wird wegen des Verdünnungsgrades der Lösungen, in denen Zustandsänderungen noch mit radioaktiven Methoden verfolgt werden können, viel größer sein als bei makroskopisch-chemischen Fällungsreaktionen. Sie wird aber auch die mittlere Entfernung bei Fällungsreaktionen mit hochverdünnten vorgebildeten Radioelementen übertreffen, da ja die hochunlöslichen Moleküle im letzteren Falle gleichzeitig im ganzen Lösungsvolumen gebildet werden; dies trifft um so mehr zu, wenn in solchen Lösungen neben den aktiven Ionen noch isotope inaktive Ionen vorliegen, was praktisch oft unvermeidlich ist. Daher wird beim Entstehen der kolloidbildenden Radioelemente in der Lösung durch eine Kernreaktion eine vergrößerte Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß sich die gebildeten Moleküle einzeln oder in besonders kleinen Gruppen in normaler Weise durch Ionenadsorption elektrisch aufladen, bevor sie sich noch zu größeren Teilchen vereinigen können; das heißt die „in den Kolloidzustand hineingeborenen“ Atome werden Kolloide besonders hohen Dispersitätsgrades und daher auch besonders hoher Stabilität bilden.

Z. B. entsteht „kolloid geborenes“ Polonium (Isotop: Thorium A) beim α -Zerfall von in Wasser gelöstem Thoron. In neutralem Wasser liegt Po als ein hochunlösliches Hydroxyd vor. Thorium A ist kurzlebig ($\tau = 0,14$ Sek.) und gibt durch weiteren α -Zerfall das (β -aktive) Bleisotop Thorium B ($\tau = 10,6$ Stdn.), so daß sich das hochdisperse Kolloid des $\text{Po}^*(\text{OH})_x$ alsbald in ein vermutlich ebenso hochdisperses Kolloid des $\text{Pb}^*(\text{OH})_2$ umwandelt.

Die Erzeugung von radiokolloidem Mangandioxyd.

Es zeigt sich, daß beim Bestrahlen von KMnO_4 in Form des Kristalls oder der wäßrigen Lösung mit Neutronen radiokolloides Mn^*O_2 entsteht. Durch den Einfang eines Neutrons verwandelt sich das Mn-Isotop 55, aus dem das natürliche Mn ausschließlich besteht, in das Isotop mit dem Gewicht 56 ($\tau = 156$ Min.), das durch seine β -Aktivität nachgewiesen werden kann. Der Einfang des Neutrons ist mit starker Energieentbindung (etwa 10^8 kcal/Mol) verbunden. Der weitaus größte Teil dieser Energie wird in Form eines oder mehrerer γ -Strahlen abgegeben. Bei der γ -Strahlenmission erfährt jedoch der ^{56}Mn -Kern einen Rückstoß der Energie $\sim 10^3$ kcal/Mol¹³. Diese Energie reicht jedenfalls zum Sprengen chemischer Bindungen hin. Tatsächlich findet sich der Großteil des Radiomangans in der bestrahlten Lösung oder in der Lösung des bestrahlten Kristalls nicht in Form von Mn^*O_4^- -Ion, sondern in Form von dispersem Mn^*O_2 . Im Gegensatz zu den Radiokolloiden von $\text{Po}^*(\text{OH})_x$ und $\text{Pb}^*(\text{OH})_2$ ist radiokolloides Mn^*O_2 natürlich auch

¹³ Siehe z. B. *Starke*, Physik. Z. **42**, 184 (1941).

in saurer Lösung beständig und überhaupt nur durch Reduktionsmittel angreifbar.

Experimentell¹⁴ wurde so vorgegangen, daß in die bestrahlte 3,5%ige Lösung (65 cm) oder die Lösung des bestrahlten Kristalls, in denen das Mn^*O_2 dispers vorlag, 1,25 g MnO_2 als Träger eingetragen wurden. Sodann wurde durch Blaubandpapier- oder (G 4)-Glassinterfilter filtriert. Bei Benützung von Papier wurde das Filter mit dem Niederschlag gegläht und seine Aktivität mit einem *Geiger-Müller*-Zählrohr und Verstärker gemessen; bei Benützung eines Glassinterfilters wurde der MnO_2 -Niederschlag mit heißer HCl aufgelöst, das Mn mit Lauge gefällt, mit H_2O_2 oxydiert, nunmehr durch Papier filtriert, gegläht und gemessen. Andererseits wurde die Aktivität im Filtrat bestimmt, indem das MnO_4^- in schwach schwefelsaurer Lösung mit H_2O_2 reduziert und das gebildete Mn^{++} -Ion mit Lauge gefällt und der dabei entstandene Niederschlag oxydiert, filtriert, gegläht und als MnO_2 gezählt wurde. Die Dicke der beiden Präparate (aus Niederschlag und Filtrat gewonnen) war stets (nahezu) gleich; soweit praktisch kleine Abweichungen vorlagen, durch die sich die Selbstabsorption der β -Strahlen und daher die gemessene Aktivität veränderte, wurde eine geeignete geringe Korrektur auf Grund einer Eichkurve vorgenommen¹⁴.

Es wurde gefunden, daß die Abscheidung des Mn^*O_2 aus reinen KMnO_4 -Lösungen durch Filtration unter diesen Bedingungen tatsächlich praktisch quantitativ verläuft. Dies trifft auch dann zu, wenn die bestrahlte Lösung ohne vorherigen Zusatz von Träger filtriert wird. Wird die Lösung mit oder ohne jedesmaligen Trägerzusatz mehrmals filtriert, so findet sich im zweiten, dritten usw. Niederschlag fast keine Aktivität (1 bis 2% der Gesamtaktivität). Im Filtrat befindet sich dann offenbar nur der geringe Teil des Mn^* , der bei der Bestrahlung in 7wertiger Form verblieben ist; dieser nicht reduzierte Bruchteil wird als „Retention“ bezeichnet und beträgt in stark verdünnter neutraler KMnO_4 -Lösung $\sim 4\%$ ¹⁴; in 3,5%iger Lösung, mit der die hier beschriebenen Versuche mit Bestrahlung in Lösung ausgeführt wurden, 10%, und schließlich beim Auflösen des bestrahlten Kristalls 20%. Die völlige Abscheidung schon durch einfache Filtration, erklärbar durch starke Adsorbierbarkeit, kann als Beweis dafür betrachtet werden, daß unter diesen Umständen kein höchstdisperses und daher besonders stabiles Kolloid vorliegt.

Dagegen haben manche Ionen, falls sie der Lösung vor der Bestrahlung zugesetzt werden, die Fähigkeit, das Kolloid zu stabilisieren. Wenn die Lösung Phosphatpuffer der Konzentration $> 10^{-3}$ m enthält, findet sich ein Teil des Mn^*O_2 im Filtrat (Abb. 1) und kann erst durch vielmaliges Filtrieren quantitativ abgeschieden werden. Die Aktivität des Filtrats läßt sich also nur mit Schwierigkeit auf den durch die Retention gegebenen Wert herabdrücken. Auch beim Auflösen des bestrahlten Kristalls in Pufferlösungen ergab sich eine erhöhte Aktivität des Filtrats,

¹⁴ Rieder, Dissertation Wien, 1949.

nur wurde der Effekt erst bei 10^{-2} molaren Pufferlösungen beobachtet. Die abgeschiedenen Mn^{*} -Mengen nehmen mit der „Nummer“ der aufeinander folgenden Niederschläge ab. Die Ergebnisse hängen nicht wesentlich vom pH-Wert (5,2, 6,0, 8,3) ab. Die Abscheidung wird erleichtert, wenn an Stelle von oberflächenarmem geglähtem MnO_2 frisch hergestelltes Dioxydhydrat (aus $KMnO_4 + H_2O_2$ oder $KMnO_4 + HCOOH$) als Träger verwendet wird. Sehr bemerkenswert ist, daß Zusatz von Phosphat nach der Bestrahlung wirkungslos ist. Offenbar kann höchst-disperses $Mn^{*}O_2$ durch die Phosphationen (in diesem pH-Bereich:

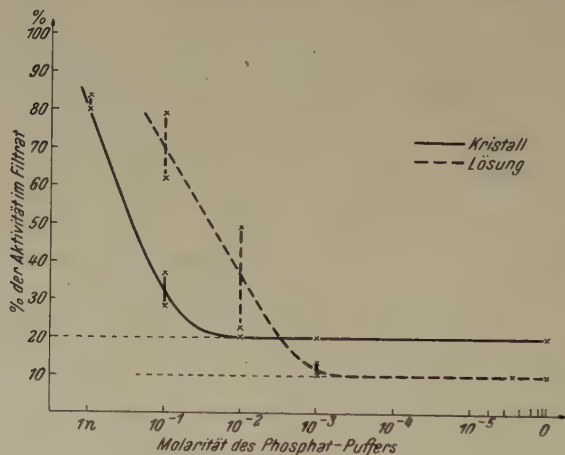


Abb. 1.

HPO_4^{--} und $H_2PO_4^-$) nur stabilisiert werden, wenn die Anionen in statu nascendi einwirken. Wahrscheinlich ist das Radiokolloid negativ geladen. Der höchstdisperse Zustand in m/10 Phosphatpuffer wird nicht gebrochen, wenn nach der Bestrahlung mit HNO_3 m/2 sauer gemacht wird. Vermutlich wird das Kolloid umgeladen.

Außer durch vielmaliges Filtrieren kann die Lösung auch durch Kochen, durch Ultrafiltration (Cellafilter), Dialyse (Pergament) und Behandeln mit Kohle mindestens teilweise von den Kolloidteilchen befreit werden. Am wirkungsvollsten sind aber die Elektrolyse und die Koagulation durch Elektrolyte.

Zur Elektrolyse, die 1 Stunde mit 220 Volt betrieben wurde, wurde die bestrahlte phosphatstabilisierte $KMnO_4$ -Lösung in den Mittelraum zwischen zwei konzentrische zylindrische Tonzellen gefüllt, während sich im Innen- und Außenraum Wasser befand¹⁵. Als Anode diente Platin, als Kathode ein beliebiges Metall. Im Anodenraum sammelten sich

¹⁵ Müller, Dissertation, in Arbeit.

Permangansäure und Phosphorsäure und erwiesen sich als völlig frei von Mn^*O_2 : Die spezifische Aktivität (Aktivität pro Gramm) des Gesamt-Mn im Anodenraum entsprach nur der Retention, also dem im 7wertigen Zustand vorliegenden Anteil des Mn^* . Es war demnach kein Mn^*O_2 in den Anodenraum geschleppt worden. Vermutlich verliert das Mn^*O_2 beim Eintreffen an der Grenze des stark sauren Anolyten in der Wand der Tonzelle seine negative Ladung und kann nicht weiterwandern. Ob es entladen und ausgefällt oder aber umgeladen wird, müssen weitere Versuche entscheiden.

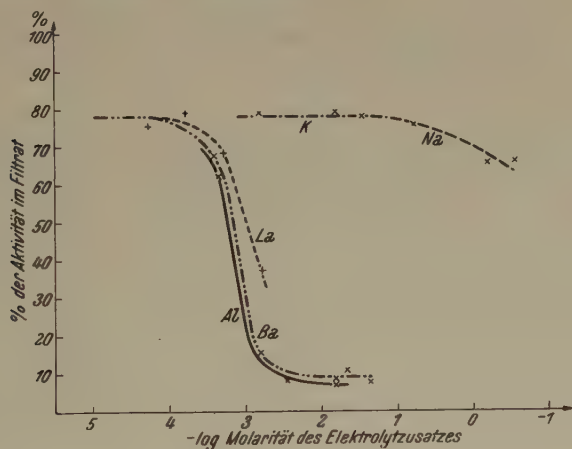


Abb. 2.

Jedenfalls aber wird das Kolloid durch Zusatz von mehrwertigen Kationen nach der Bestrahlung geflockt¹⁵ (Abb. 2). Man erkennt, daß die zur völligen Koagulation des in m/10 Phosphatpuffer erzeugten Radiokolloids hinreichenden Ba-, La- und Al-Konzentrationen weit unterhalb der Grenze liegen ($1,5 \cdot 10^{-1}$, 10^{-1} , 10^{-1}), die zur chemischen Fällung des gesamten Phosphats notwendig wären.

Hochdisperses Mn^*O_2 -Kolloid ergibt sich auch bei Bestrahlung von KMnO_4 -Lösung, die statt Phosphationen Wasserstoff- oder Hydroxylionen enthält. Der Effekt ist aber im ersteren Fall wenig ausgeprägt, indem nach Bestrahlung in 1 n-Säure nur etwa 5% des Mn^*O_2 nicht durch das Papierfilter zurückgehalten werden. Bei Verwendung von OH^- -Ion andererseits wird der Effekt durch einen zweiten Effekt ganz verschiedener Natur überlagert, der ebenfalls zu erhöhter Aktivität des Filtrats führt: In Anwesenheit von OH^- -Ionen erhöht sich nämlich die Retention durch eine chemische Reaktion der beim Neutroneneinfang auftretenden primären Bruchstücke¹⁶. Dagegen haben Zusätze von

¹⁶ Libby, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).

NaNO_3 (5 m), Na_2SO_4 (2 m) und NaClO_4 (0,2 m) während der Bestrahlung keine Dispersitätserhöhung des Mn^*O_2 zur Folge.

Trotz seiner feinen Verteilung tauscht das Mn^*O_2 normalerweise kein Mn^* mit gelöstem MnO_4^- aus. Ein ähnliches Ergebnis war von *Polissar*¹⁷ mit makroskopischen — nicht fein verteilten — Mengen MnO_2 erhalten worden. Wohl aber tauscht Mn^*O_2 mit gelöstem Mn^{++} aus^{18, 19}. Wir haben einen geringen Austausch zwischen Mn^*O_2 und MnO_4^- erst bei langem Kochen der bestrahlten Lösung beobachtet, wenn diese n-alkalisch oder n-sauer gemacht worden war.

Zusammenfassung.

Der gegenwärtige Stand des Problems der Radiokolloide wird dargestellt.

Bei Bestrahlung einer reinen KMnO_4 -Lösung mit Neutronen wird radiokolloides Mn^*O_2 in statu nascendi erhalten. Dieses Radiokolloid läßt sich unter Bedingungen, unter denen Adsorption wirksam ist, durch Filtration von der Lösung trennen. Das Radiokolloid des Mn^*O_2 ist im Gegensatz zu den Radiokolloiden von Po^* -, Bi^* - und Pb^* -Hydroxyd auch in saurer Lösung beständig.

Bei Zusatz gewisser Ionenarten während der Bestrahlung, insbesondere von Phosphation, werden Dispersitätsgrad und Stabilität des Radiokolloids soweit erhöht, daß es nicht mehr durch einfache Filtration abgeschieden werden kann. Durch Säurezusatz zu einem solchen Kolloid findet keine Koagulation, sondern Umladung statt. Die Dispersitätserhöhung bleibt aber aus, wenn das Phosphation erst nach der Bestrahlung zugefügt wird.

Die quantitative Trennung der Lösung vom höchstdispersen Mn^*O_2 ist durch Elektrolyse mit zwei Diaphragmen möglich.

Durch mehrwertige Kationen wird das höchstdisperse Radiokolloid koaguliert.

Ein Austausch von Mn^* zwischen radiokolloidem Mn^*O_2 und MnO_4^- findet bei Zimmertemperatur überhaupt nicht, bei langem Kochen höchstens in geringem Ausmaß statt.

Wir danken Herrn Prof. *K. Przibram* und Herrn Prof. *L. Ebert* für ihr Interesse, Frau Prof. *B. Karlik* für die freundliche Erlaubnis zur Benützung einer Neutronenquelle, und unseren Kollegen *W. Rieder*, *H. Müller* und *E. Giegerl* für Zusammenarbeit bei den Experimenten.

¹⁷ *Polissar*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1372 (1936).

¹⁸ *Broda*, J. Chim. physique **45**, 193 (1948).

¹⁹ *Pullman* und *Haissinsky*, J. Physique **8**, 36 (1947).

Zur Systematik von Isopolykomplexen.

Von
L. Ebert.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Isopolykomplexe, besonders Isopolysäuren, bzw. ihre Ionen, sind einerseits in Lösungsgleichgewichten, besonders von *G. Jander* und Mitarbeitern, ausgehend von den niedrigsten Komplexen, gewonnen und studiert worden; weiter wurden sie in großer Zahl bei der Strukturbestimmung kristallisierter Verbindungen erkannt (z. B. auf dem Gebiete der Silikate von *F. Machatschki*, *W. L. Bragg*, *L. Pauling*). Schon früh hat anderseits *Wo. Pauli* darauf verwiesen, daß viele kolloide Systeme als Komplexe hoher Ordnung aufzufassen sind, unter voller Beibehaltung aller wesentlichen chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Isopolykomplexes, insbesondere der elektrolytischen Dissoziation von dissoziationsfähigen Gruppen.

Am Beispiel solcher Isopolykomplexe, welche aus zwei Elementen genügend stark verschiedener Elektronegativität, einem „positiven“ und einem „negativen“, aufgebaut sind, soll hier eine neue einfache graphische Systematik empfohlen werden. Im Vergleich zur üblichen Angabe des „Oxydverhältnisses“ (z. B. *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 97, 1942) erlaubt sie einen raschen und vollständigen Überblick über alle möglichen Isopolykomplexe — Kationen, Anionen und Neutralkomplexe —, insbesondere über ihre stöchiometrische Zusammensetzung und die mögliche Vieldeutigkeit von Analysenergebnissen, über das Verhältnis der Ionenladung zur Komplexgröße, und gibt außerdem Hinweise für die gegenseitige Überführbarkeit der einzelnen Komplexe ineinander. Auch für die bisher keineswegs konsequente Nomenklatur solcher Verbindungen bzw. Ionen höherer Ordnung ergeben sich Vereinfachungen. Schließlich läßt bei Kenntnis

Wir wollen in der Systematik von jeder möglichen einbasigen² Säure und einsäurigen Base nur das *Ion* (Anion, bzw. Kation), von allen mehrbasigen Säuren bzw. mehrsäurigen Basen jeweils nur das *höchstwertige* Ion erscheinen lassen. Die H-Atome der Säuren und die OH-Gruppen der Basen werden also nicht aufgezeichnet. Demgemäß wählen wir als die eine, und zwar als die horizontale Koordinate unserer Aufstellung die *Ladung* z des betreffenden (höchstwertigen) Ions, und zwar von positiven Werten links zu negativen rechts. Der Absolutwert von z ist selbstverständlich identisch mit der Basizität der zugehörigen H-Säure, bzw. der Zahl der H-Atome in der Säureformel; für z eines Kations gilt dies analog für die Zahl der SH- (bzw. OH-) Gruppen in der Formel der zugehörigen Base. Als senkrechte Koordinate n wählen wir die *Zahl der Atome* des *positiven* Partners in dem betreffenden Komplex; n wird von Null anfangend nach unten zunehmend aufgetragen. Jeder Komplex ist durch sein Zahlenpaar (z, n) eindeutig charakterisiert.

Den Punkt $(0, 0)$ bezeichnen wir als *Pol* des Systems.

Die Grundlage der ganzen Aufstellung ist die Tatsache, daß es nur *ein* Atomverhältnis der beiden polaren Partner geben kann, das zu neutralen Komplexen ($z = 0$) führt. In unserem Beispiel ist dies das Verhältnis $\text{Sb} : \text{S} = 2 : 3$. In der senkrechten Kolonne für $z = 0$ steht also bei $n = 2$ die Formel Sb_2S_3 ; bei jedem geraden n steht ein Vielfaches dieser Formel bis zum unendlich hohen Neutralkomplex $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_\infty$. Hier, wie auch sonst bei allen unseren Formeln, ist die *wirkliche Molgröße* des Komplexes (eventuell des abgegrenzten Gitterbauteiles) gemeint, ohne daß wir von vorneherein irgendeine Annahme über die Möglichkeiten und Art der Koordination oder ähnliches machen; wir betrachten ausschließlich alle vom Standpunkt der Bilanz der elektrischen Ladungen möglichen Komplexe. Punkt $(0, 2)$ könnte also nur dann die Darstellung des festen Sulfids sein, wenn dieses ein typisches Molekülgitter mit deutlich getrennten Gitterbausteinen Sb_2S_3 wäre; bestünde das feste Gitter aus Komplexen Sb_4S_6 , so würde es durch $(0, 4)$ repräsentiert usw. Oft werden zur genaueren Kennzeichnung der betreffenden Komplexstruktur verfeinerte Formeln, z. B. die von *F. Machatschki*³ vorgeschlagenen, nötig sein. Sb_2S_3 besteht in Wirklichkeit aus unendlichen Doppelketten.

Der Strahl vom Pol senkrecht nach unten vereinigt alle Komplexe gleicher Bruttozusammensetzung $2 \text{ Sb} : 3 \text{ S}$ bei wachsender Molgröße; ähnliches gilt — wie wir sofort sehen werden — für alle vom Pol ausgehenden Strahlen.

² Wir bevorzugen, wie *E. Wiberg* (*A. F. Hollemann*, Lehrbuch der Chemie, I. Teil: Anorganische Chemie, 22. u. 23. Aufl., S. 102, Berlin 1943), diese Bezeichnung gegenüber dem meist gebräuchlichen „einbasisch“ usw.

³ *Mh. Chem.* **77** (*Späth*-Festband), 333; insbesondere über Sb_2S_3 : S. 339 (1947).

Weitere Fundamentalpunkte der Aufstellung sind die Punkte der „nackten“ Komplexbildner, in unserem Beispiel also Sb^{3+} (3, 1) und $\text{S}^{=}$ (—2, 0). Durch beliebige Addition dieser Bausteine läßt sich nun in einfachster Weise das System aller möglichen Komplexe aufbauen. Jeder Schritt im Koordinatensystem bedeutet eine bestimmte „Reaktion“, dargestellt durch einen Pfeil. Waagrechte Pfeile können nur Aufnahme (nach rechts) oder Abgabe (nach links) von $\text{S}^{=}$ bedeuten; jeder Pfeil senkrecht nach unten bedeutet Aufnahme von Sb_2S_3 . Ein Pfeil gegebener Größe und Richtung bedeutet eine im ganzen System gleichbleibende bestimmte Komplexreaktion; die Pfeile gehorchen den Regeln der

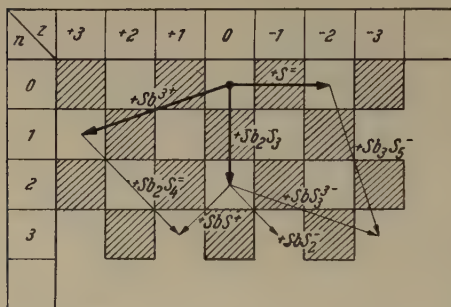


Abb. 2. Übergangsreaktionen zwischen Komplexen des Systems (Sb^{3+} , Sb^{-}). Die schraffierten Felder enthalten keine möglichen Komplexe. Das vom Pol (0, 0) ausgehende fettgedruckte Pfeileck verbindet die vier Fundamentalpunkte.

Vektoraddition, was aus dem Teilschema Abb. 2 leicht zu ersehen ist. Insofern ein Pfeil die Addition (bzw. der umgekehrte Pfeil die Subtraktion) einer experimentell zugänglichen Molekül- oder Ionenart, z. B. von $\text{S}^{=}$, SbS_2^{-} , SbS_3^{3-} und ähnliches, darstellt, gibt er auch einen Anhaltspunkt, wie man unter Ausnützung der Massenwirkung von gegebenem Ausgangsmaterial zu bestimmten anderen Komplexen kommen kann.

Speziell wichtig sind die vom Pol ausgehenden Pfeile, bzw. die sich aus der linearen Fortsetzung jedes einzelnen Polpfeiles ergebenden Polstrahlen. Solche Polstrahlen mit einer Richtungskomponente vom Pol nach unten bedeuten die mehrfach wiederholte Addition gleicher Komplexbestandteile, also die Bildung polymerer Ionen bzw. Komplexe. Alle Komplexe gleicher Bruttozusammensetzung und daher auch gleicher spezifischer — das heißt auf 1 Sb-Atom bezogener — Ladung liegen also auf einem Polstrahl. Aus der Wahl unseres Koordinatensystems folgt, daß ein Komplex um so weiter rechts liegt und der zugehörige Polstrahl um so flacher nach rechts läuft, je mehr $\text{S}^{=}$ -Ionen auf die gleiche Zahl Sb-Atome kommen (in Abb. 1 wurde, ausgehend von Sb_2S_3 , diese Zahl m der $\text{S}^{=}$ -Ionen stets auf 2 Sb-Atome bezogen) und je höher die spezifische negative Ladung des Komplexes je Sb-Atom ist. Bei jedem Polstrahl in Abb. 1 ist das zugehörige Verhältnis $\text{Sb} : \text{S} = 2 : m$ angeschrieben und darunter in Klammern die spezifische negative Komplexladung z/n je Sb-Atom. Die Wahl gerade dieser Zahlen rechtfertigt sich durch die besonders einfache Beziehung:

$$-z/n = m - 3.$$

III. Welche der in einem Schema nach Abb. 1 enthaltenen, nach Maßgabe allein der Elektrovalenz der komplexbildenden Atome denkbaren Ionen *wirklich* vorkommen, hängt von den *Koordinationsmöglichkeiten* ab, auf deren Begründung wir im Rahmen dieser Ausführungen im einzelnen nicht näher eingehen wollen. Zur Fixierung unseres Beispiels Abb. 1 sei als maximale Koordinationszahl für Sb^{3+} die Zahl 3, für S^{2-} die Zahl 2 angenommen. Außerdem sei nur *Hetero-Koordination* erlaubt, also jede Bindung $\text{Sb}-\text{Sb}$ oder $\text{S}-\text{S}$ verboten. Für diese Bedingungen haben wir in Abb. 1 für die Reihen mit den niedrigsten n -Zahlen rechts durch einen schraffierten Linienzug angedeutet, wo in unserem Beispiel die Grenze der koordinativ erlaubten Komplexe liegt und haben außerdem jeweils den ersten hier koordinativ *nicht* mehr realisierbaren Komplex (z. B. S_2^{4-} usw.) angegeben.

Man sieht aus dem Verlauf der Existenzgrenze sofort, in welchen Fällen die Analyse eines Komplexes zu einer eindeutigen Angabe über seine Molgröße führt, und in welchen Fällen dies nicht möglich ist: Bei *allen* Ionen, die oberhalb des Polstrahles $2 \text{ Sb} : 4 \text{ S}$ liegen — bzw. die eine negative spezifische Ladung > -1 je 1 Sb-Atom haben —, gibt es im Bereiche der koordinativ möglichen Komplexe nur ein *einziges* Ion; denn die Verdoppelung jedes Polpfeiles in diesem Gebiet (also z. B. von SbS_3^{3-} zu $\text{Sb}_2\text{S}_6^{6-}$ usw.) führt bereits in den hier koordinativ nicht mehr möglichen Bereich rechts der schraffierten Grenze. In Abb. 3 sind die Hauptgebiete des Schemas Abb. 1 nochmals gesondert herausgezeichnet. Von dem Verhältnis $2 \text{ Sb} : 4 \text{ S}$ an zu kleineren S-Zahlen gibt es für jede bestimmte analytische Zusammensetzung *beliebig viele* existenzfähige polymere Ionen. Das heißt: Im ganzen Bereich rechts — oberhalb des Polstrahles $2 \text{ Sb} : 4 \text{ S}$ — ist mit der Analyse gleichzeitig eindeutig auch die Molgröße des Ions gegeben. Für den erwähnten Polstrahl der sogenannten meta-Thioantimonite selbst, sowie für alle Komplexe im links anschließenden Sektor, zunächst bis zum vertikalen

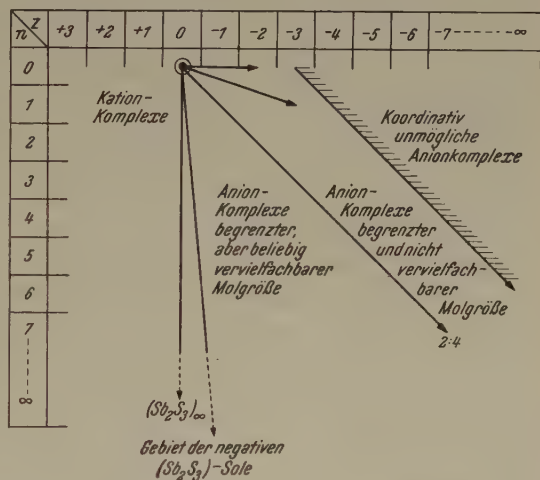


Abb. 3. Hauptgebiete des in Abb. 1 dargestellten Systems.

Polstrahl der neutralen Sulfidkomplexe, muß jedoch die Molgröße experimentell gesondert bestimmt werden; sie kann prinzipiell beliebig groß, also auch kolloid, werden.

Je näher man dem vertikalen Polstrahl kommt, desto geringer wird die spezifische Ladung z/n (unsere Darstellung geht nur bis zu dem noch recht großen Wert $\sim -0,1$) und desto ähnlicher wird in seiner Zusammensetzung und seinem Aufbau das betreffende Ion dem neutralen Sulfid, an dessen Gerüst sich schließlich nur noch einzelne Ionenladungen an der Komplexoberfläche vorfinden können. Damit ist der lückenlose Anschluß zu der Auffassung *Wo. Paulis* hergestellt: Solche Kolloide sind als Isopolykomplexe bestimmter Molgröße und spezifischer Ladung anzusehen.

IV. Unsere Darstellung geht davon aus, daß für die eindeutige Beschreibung der Elektrolytnatur jedes einzelnen Komplexes die *zwei* Zahlen z und n *notwendig*, aber auch *hinreichend* sind. Als Richtlinie für die *Nomenklatur* der zugehörigen Säuren wird demgemäß vorgeschlagen, diejenige Säure, die zu dem (z, n) -Ion gehört, allgemein als z -basige- n -antimonige (Thio-) Säure zu bezeichnen. Eine Angabe, wie sie etwa in dem genau entsprechenden Schema für B_2O_3 , für die dem Borax zugrunde liegende Säure als „Tetraborsäure“ üblich ist, genügt nicht; es gibt ja — wenn man zunächst einmal für B^{3+} und O^{2-} die gleichen Koordinationsmöglichkeiten annimmt wie für Sb^{3+} und $S = -$ drei Tetraborsäuren, eine 2-, eine 4- und eine 6basige. Ähnliches gilt für die von *G. Jander* und *H. Spandau* (Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 380, 1943) gegebenen Beispiele. Ausdrücklich sei noch daran erinnert, daß besonders bei größeren Komplexen die Angabe von z und n nur die Basizität der Säure und die Zahl der Sb-Atome angibt, daß aber selbstverständlich wiederum erst die genauere Kenntnis der Koordinationsverhältnisse etwas über die Zahl der Isomeren, die zu einem Wertepaar z, n gehören können, aussagen kann.

Der Gebrauch der althergebrachten, aber durchaus nicht überall eindeutigen Präfixe: ortho-, meta-, pyro-, para- für Säuren und Salze wird wohl durch den Gebrauch des z, n -Systems nicht sofort ersetzt werden, sollte aber in Zukunft der eindeutigen Bezeichnung weichen.

Als Anion einer ortho-Säure ist in unserem System dasjenige Anion mit $n = 1$ (also mit *einem* positiven Zentralatom) zu bezeichnen, das das *höchste experimentell realisierbare* z besitzt. Wenn, nach der althergebrachten Nomenklatur der Sauerstoffsäuren, eine meta-Säure aus einem Molekül der ortho-Säure durch Abspaltung von einem Molekül H_2O entsteht, so bedeutet dies in unserem Ionenschema einfach die Abgabe eines O^- : das Ion der meta-Säure steht also stets in der Horizontalreihe $n = 1$ links neben dem der ortho-Säure. Eine pyro-Säure entsteht nach üblicher Nomenklatur aus *zwei* Molekülen der ortho-Säure durch Ab-

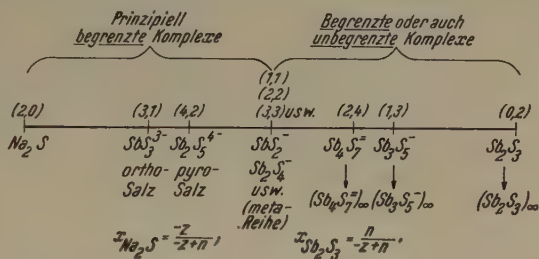
spaltung von einem Molekül H_2O ; ihr Ion wird in unserem Schema durch Verdoppelung des Nullpfeiles des ortho-Ions und darauffolgende Subtraktion von einem O^- -Ion gefunden.

Die Wahl der Koordinaten z und n empfiehlt sich noch durch den Umstand, daß jeder Komplex in Abb. 1 aus $n/2$ Molen Sb_2S_3 und aus $-z/2$ Molen (bzw. $-z$ Äquivalenten) S^- -Ionen aufgebaut gedacht werden kann. Das heißt: das Verhältnis $n : (-z)$ ist gleich dem Verhältnis der Molzahl Sb_2S_3 zur Molzahl eines Sulfids mit einem S^- -Ion, also z. B. von Na_2S oder CaS .

Die zugehörigen Zweistoffsysteme der beiden salzbildenden Sulfide (z. B. das von Na_2S und Sb_2S_3 in dem erwähnten¹ System)

sind also an Hand von Abb. 1 sehr leicht aufzutragen. Wir geben in Abb. 4 zur Erläuterung die Abszisse des Systems Na_2S — Sb_2S_3 wieder, mit den wichtigsten Punkten, welche zum Teil bekannten Natrium-Thioantimoniten entsprechen.

V. Die Anlage eines beliebigen Schemas aus zwei elementaren Ionen analog zu Abb. 1 ist nach Aufstellung des Fundamentalpfeilecks (Abb. 2,



mit ungeraden z -Werten ausfallen. Die Grenze der Koordinationsmöglichkeiten ist je nach den experimentellen Befunden individuell einzutragen. Sie ist z. B. im SiO_2 -System — ähnlich wie in Abb. 1 — eine zum (unter 45° nach rechts geneigten) Polstrahl der *meta*-Säuren parallele Gerade; auch hier sind die Komplexionen mit der analytischen Zusammensetzung der *meta*-Silikate die sauerstoffreichsten, bei denen eben schon, neben begrenzten Inseln, Komplexe beliebig hoher Molgröße — diese aber nur als Ketten — möglich sind (eine entsprechende Bemerkung von H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, S. 428, Anm. 1, 1943, findet so ihre systematische Erklärung). — Im System SO_3 verläuft die Grenzgerade dagegen, bei Beschränkung der Koordination des Zentralatoms S auf 4, rechts von $z = -2$ vertikal nach unten (parallel zum Polstrahl der Oxyde). Zu beachten ist, daß die Kationkomplexe um so stärker hervortreten, je höher die Atomgewichte werden, also schon bei Sb^{V} , beim Vanadin, noch mehr aber beim Uran und auch bei gewissen Transuranen von Bedeutung sind; hier wird man bestimmt auch Kationkomplexe mit $n > 1$ zu erwarten haben, darunter auch Polymere der einfachsten denkbaren —yl-Kationen.

Wollte man die freien Säuren selbst und alle durch stufenweise Dissoziation entstehenden primären, sekundären usw. H-haltigen Anionen in ein solches System einbeziehen, so müßte man sich die jeweils zu dem z -wertigen H-freien Anion gehörigen weiteren Formen senkrecht nach oben aufgetragen denken. Welche Ionenarten in einer Lösung von gegebenem pH tatsächlich vorhanden sind, hängt in solchen Fällen, wo die eigentlichen Komplexreaktionen (also alle Reaktionen, die in unserem Schema durch Pfeile dargestellt werden) sehr langsam verlaufen, nur von den Dissoziationskonstanten der vorhandenen Säuredissoziationsstufen ab. Leider sind nur bei wenigen relativ einfachen mehrbasigen Säuren alle diese Werte sicher bekannt⁴; das Material reicht keineswegs für Analogieschlüsse auf bisher nicht untersuchte Fälle aus. Stellen sich aber — wie es z. B. nach Jander und Jahr⁵ bei den Vanadinsäuren der Fall ist — die eigentlichen Komplexgleichgewichte wenigstens teilweise auch rasch ein, so wird der Zustand von den Konstanten *aller Dissoziations- und Komplexgleichgewichte* abhängen und manchmal entsprechend schwierig aufzuklären sein. Immerhin wird wohl auch in solchen Fällen die vollständige Übersicht aller Möglichkeiten, wie sie das empfohlene graphische Schema gibt, Vorteile bieten.

VI. Die Anwendung eines einzelnen Schemas ist selbstverständlich beschränkt auf jeweils *eine* Oxydationsstufe jedes beteiligten Elements. Besonders bei der Betrachtung kolloider Systeme müssen aber häufig

⁴ Vgl. hierzu die in unserem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von N. Konopik und O. Leberl, Mh. Chem. 80, 655 (1949).

⁵ G. Jander und K. F. Jahr, Z. anorg. allg. Chem., seit 1933.

Fälle behandelt werden, in denen — wie z. B. bei den Edelmetallsolen — die Masse eines Teilchens aus dem praktisch reinen Metall, die Oberflächenschicht dagegen aus Isopolykomplexen einer bestimmten Oxydationsstufe des gleichen Metalls besteht. Eine angenähert gleichmäßig aufgewachsene zusammenhängende Schicht dieser Art kann grundsätzlich ebenso gut als einheitlicher Isopolykomplex des betreffenden Systems, z. B. des Metall-Sauerstoff-Systems, betrachtet werden, wie ein normales massives Teilchen eines aus zwei Elementen bestehenden Polykomplexes; allerdings werden hier die spezielle Verbindung der Komplexschicht mit der „Unterlage“ und die besonderen topologischen Formbedingungen besonders beachtet werden müssen. Auch in diesen Fällen wird man aus der vorgeschlagenen Systematik gewisse Abgrenzungen für die stöchiometrische Zusammensetzung und die spezifische Ladung der Komplexschichten entnehmen können.

Die Bestimmung des Furfurols bei der Destillation von Pentosen und Uronsäuren mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure.

Von
L. Fuchs.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Zur quantitativen Bestimmung des bei der Destillation nach *Tollens* aus Pentosen und Uronsäuren entstehenden Furfurols werden sowohl Fällungsmethoden (Bildung von Kondensationsprodukten), wie Titrations- und kolorimetrische Verfahren verwendet. Abgesehen von der Tatsache, daß die „*Tollens*-Destillation“ keine quantitativen Furfurolausbeuten liefert und es auch durch verschiedene Abänderungen der Methode nur in vereinzelten Fällen gelang, der Theorie entsprechende Furfurolmengen zu erhalten, können die bisher üblichen Bestimmungsverfahren, besonders wenn es sich um sehr verdünnte Furfurolösungen handelt, nicht voll befriedigen, ja sie können überhaupt versagen.

Erhöhte Furfurolausbeuten wurden von *Pervier* und *Gortner*¹ durch Destillation im Dampfstrom erhalten, doch wirken sich die dabei anfallenden großen Flüssigkeitsmengen (2 bis 3 l) nachteilig aus. Immerhin wurde dieses Verfahren später auch noch von *Hughes* und *Acree*² bei gleichzeitiger Verwendung einer mit Kochsalz gesättigten 12%igen Salzsäure vorgeschlagen. *Jayme* und *Sarten*³ erzielten mit 23 gew.-%iger Bromwasserstoffsäure bei Xylose und Arabinose Furfurolausbeuten, die den theoretischen Werten entsprachen, während *Reeves* und *Munroe*⁴ das Furfurol überhaupt nicht abdestillieren, sondern durch einfaches Erhitzen der Pentosen mit 13%iger

¹ *N. C. Pervier* und *R. A. Gortner*, Ind. Engng. Chem. **15**, 1167, 1255 (1923).

² *E. E. Hughes* und *S. F. Acree*, J. Res. nat. Bur. Standards **21**, 327 (1938).

³ *G. Jayme* und *P. Sarten*, Naturwiss. **28**, 822 (1940); Biochem. Z. **308**, 109 (1941).

⁴ *R. E. Reeves* und *J. Munroe*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 551 (1940).

Salzsäure und Xylol am Rückflußkühler die Hauptmenge des Furfurols, das vom Xylol aufgenommen wird, der zersetzenden Einwirkung der Salzsäure entziehen.

Unter den Furfurolbestimmungsmethoden stehen heute die Fällung mit Barbitursäure⁵ oder Thiobarbitursäure⁶ und die Titration mit Bromid-Bromatlösung^{1, 7} im Vordergrund. *Jaymes* und *Sarten*⁸ haben diese Verfahren einer kritischen Prüfung unterzogen und die jeder Methode anhaftenden Fehlerquellen aufgezeigt. Die Fällung des Furfurols mit Barbitursäure ist nur innerhalb des Konzentrationsbereiches von 0,01 bis 0,1% Furfurol nahezu quantitativ (90 bis 100%), die gelöst bleibende Menge Furfuryliden-barbitursäure ist jedoch nicht konstant. Man kann daher nicht das Analysenergebnis mittels eines konstanten Löslichkeitsfaktors für den Niederschlag korrigieren, sondern muß empirische Korrekturfaktoren anwenden, wie sie *Jayme* und *Sarten* für Fällungsvolumina von 500 ml in einer Tabelle⁹ zusammenstellten. Für die Fällung des Furfurols mit Thiobarbitursäure gilt prinzipiell das gleiche, nur ist die Löslichkeit der Furfuryliden-thiobarbitursäure geringer. Nach den Untersuchungen von *Jayme* und *Sarten*⁸, die auch für diese Bestimmungsform die empirischen Korrekturfaktoren ermittelten, wird Furfurol nur innerhalb des Konzentrationsbereiches von etwa 0,005 bis 0,01% durch Thiobarbitursäure annähernd quantitativ (89,0 bis 99,9%) gefällt, während bereits bei etwas größeren Furfurolkonzentrationen durch Adsorption des Fällungsmittels zu hohe Werte erhalten werden.

Von den maßanalytischen Bestimmungsmethoden konnten sich bisher die von *Gorocholinskaja*¹⁰, *Dunlop* und *Trimble*¹¹ und *Meißner*¹² vorgeschlagenen jodometrischen Verfahren (Bindung des Furfurols mit Bisulfit und Rücktitration des Überschusses mit Jod bzw. nach *Bionda*¹³ direkte Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung und Rücktitration des Überschusses) nicht durchsetzen. Sie sind auch kaum verlässlicher als die keineswegs einem eindeutigen Reaktionsmechanismus folgende Bromid-Bromatmethode. Die Titrationsergebnisse der Bromatmethode sind nach *Jayme* und *Sarten*⁸ vom Bromatüberschuß, von der Temperatur und der Reaktionsdauer abhängig und entsprechen bei 0° bis 5°, einem Überschuß von 5 bis 10 ml n/20 Bromatlösung und einer Reaktionsdauer von 4 Min. 2 Atomen Brom pro 1 Mol Furfurol, während bei einer Reaktionstemperatur von 20° unter sonst gleichen Bedingungen (0,213 n HCl) Furfurolwerte zwischen 103,2 und 103,8% d. Th. erhalten wurden. Neuerdings fand *Kleinert*¹⁴, daß bei der sonst in üblicher

⁵ *E. Unger* und *R. Jäger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1222 (1903).

⁶ *A. W. Dox* und *G. P. Plaisance*, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2156 (1916); Ref. Chem. Zbl. **1917 I**, 172.

⁷ *W. J. Powell* und *H. Whittaker*, J. Soc. chem. Ind. **43**, 35 (1924). — *C. Kullgren* und *J. Tydén*, Svenska Ing. Akad. Handlingar **1929**, Nr. 94; Ref. Cellulosechemie **11**, 15 (1930).

⁸ *G. Jayme* und *P. Sarten*, Biochem. Z. **310**, 1 (1941).

⁹ *G. Jayme* und *P. Sarten*, Biochem. Z. **308**, 114 (1941).

¹⁰ *M. S. Gorocholinskaja*, Sawodskaja Lab. **6**, 188 (1937); Ref. Chem. Zbl. **1938 II**, 1284.

¹¹ *A. P. Dunlop* und *F. Trimble*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 602 (1939).

¹² *R. Meißner*, Biochem. Z. **317**, 17 (1944).

¹³ *G. Bionda*, Ann. Chim. applicata **31**, 31 (1941); Ref. Chem. Zbl. **1942 II**, 2002.

¹⁴ *Th. Kleinert*, Mh. Chem. **80**, 346 (1948).

Weise vorgenommenen Titration von Furfurollösungen in 13%iger Salzsäure mit $n/10$ Bromid-Bromatlösung bei Zimmertemperatur 2,28 Atome Brom pro Mol Furfurol verbraucht werden. Die Säurekonzentration spielt demnach bei der Titration keine unwesentliche Rolle, wie überhaupt bei der maßanalytischen Bestimmung des Furfurols die Versuchsbedingungen sehr genau eingehalten werden müssen, um reproduzierbare Werte zu erhalten.

Sowohl die gravimetrische wie die maßanalytische Bestimmung des Furfurols werden zu ungenau, wenn in je 100 ml Destillat weniger als etwa 5 mg Furfurol (im Gesamtdestillat etwa 25 mg Furfurol) enthalten sind. Die mit noch kleineren Furfurolkonzentrationen ausführbaren kolorimetrischen Bestimmungen¹⁵ erfordern unbedingt die Festlegung von Eichkurven unter genau definierten Bedingungen, da die Reaktionszeit, Temperatur und andere Einflüsse die Resultate beeinträchtigen können. Besondere Vorteile bieten diese kolorimetrischen Methoden jedoch nicht, weshalb sie auch die anderen Furfurolbestimmungsmethoden, wenn etwas größere Mengen vorliegen, nicht verdrängen konnten.

Um in speziellen Fällen kleine Furfurolmengen ohne Verwendung empirischer Faktoren mit befriedigender Genauigkeit bestimmen zu können, mußte daher ein anderer Weg beschritten werden. Hierzu eignet sich besonders das UV-Absorptionsspektrum des Furfurols. Es besitzt eine stark ausgeprägte Bande mit dem Maximum bei $277\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon_{\text{mol}} = 4,16$; $\log \varepsilon_{\%} = \log \varepsilon_{\text{mol}} - \log \frac{\text{Mol. Gew.}}{10} = 3,18$) und eine schwächere Bande mit dem Maximum bei $229\text{ m}\mu$. Dazwischen liegt ein Minimum bei $243\text{ m}\mu$. Die rein wäßrige Lösung des Furfurols wie die Lösung in 1,3%iger Salzsäure zeigen einen vollkommen identischen, auch bezüglich der Höhe der Absorptionskoeffizienten gleichen Kurvenverlauf (Abb. 1). In 13%iger Salzsäure bleibt der Extinktionskoeffizient beim Maximum $277\text{ m}\mu$ ebenfalls unverändert und nur das kurzwellige Maximum wird der Höhe nach geringfügig verlagert. Von Bedeutung ist nun, ob durch Erhitzen des Furfurols mit 13%iger Salzsäure Zersetzungsprodukte entstehen, die selbst im Wellenlängenbereich von etwa 220 bis $300\text{ m}\mu$ eine merkliche Lichtabsorption besitzen und dadurch das Furfurolspektrum verändern können. Obwohl für die Destillation nur die flüchtigen Zersetzungsprodukte in Frage kommen, wurden 4,696 mg frisch destilliertes Furfurol mit 25 ml 13%iger Salzsäure eine Stunde unter Rückflußkühlung (Glasschliff) gekocht und nach gründlichem Durchspülen des Kühlers die Lösung mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Da die Absorptionskurve des Furfurols nach dem einstündigen Erhitzen (Abb. 1) nur parallel zur Kurve des nicht erhitzten Furfurols verschoben ist, und zwar in allen Teilen vollkommen gleichmäßig, können somit überhaupt keine die

¹⁵ R. A. Stillings und B. L. Browning, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 499 (1940). — E. Haupt, Th. Kleinert und E. Stach, Mitt. Chem. Forschs.-Inst. Ind. Österr. 1, 97 (1947).

Absorption störende Zersetzungsprodukte entstanden sein. Die durch das einstündige Erhitzen eingetretene Abnahme der Absorption entspricht einem Verlust von 24% Furfurol.

Für die Destillation mit Bromwasserstoffsäure war schließlich noch festzustellen, ob kleinste Mengen von HBr, die in das Destillat übergehen, die Absorptionskurve des Furfurols beeinflussen können. Konzentrierte Bromwasserstoffsäure zeigt zwar nur eine relativ schwache Endabsorption, doch reicht diese vom kurzwelligen UV bis etwa $255\text{ m}\mu$, wodurch auch in verdünnten Lösungen das schwächere Absorptionsmaximum des Furfurols bei $229\text{ m}\mu$ verwischt werden kann. Versuche mit Destillaten von reiner, entsprechend den Bedingungen der Furfuroldestillation mit Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure weisen nicht auf eine derartige Beeinflussung hin, doch tritt sie tatsächlich bei der Destillation von Pentosen oder Uronsäuren häufig ein, wenn Mengen über etwa 15 mg destilliert werden. Für quantitative Furfurolbestimmungen ist dies aber bedeutungslos, da nicht einmal mehr die Ab-

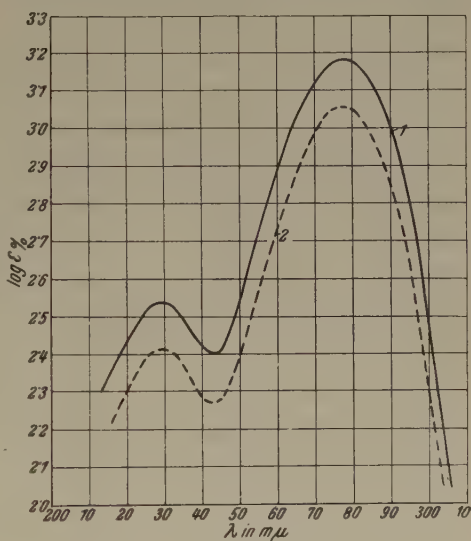


Abb. 1.

Kurve 1: Furfurol in H_2O oder 1,3%iger HCl.
 Kurve 2: Furfurol nach einstündigem Kochen mit 13%iger HCl (Aufnahme in 1,3%iger HCl). $\epsilon\%$ ist der auf 1 g Substanz pro 100 ml Lösung und 1 cm Schichtdicke bezogene Absorptionskoeffizient. $\log \epsilon\% = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{d} + \log \log \frac{I_0}{I}$ (c = Konzentration in g pro 100 ml, d = Schichtdicke in cm).

absorption bei $243\text{ m}\mu$ (Minimum) und ebensowenig die Absorption bei $277\text{ m}\mu$ (Hauptmaximum des Furfurols) beeinflusst wird (Abb. 2). Die Berechnung des Furfurolgehaltes der Destillate erfolgt jedenfalls ausschließlich auf Grund der Absorption bei $277\text{ m}\mu$.

Bereits aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß mittels der spektrographischen Methode noch Furfurolmengen quantitativ erfaßt werden können, die weder der gravimetrischen noch der maßanalytischen Methode zugänglich sind. Tatsächlich lassen sich auf diese Weise noch weit kleinere Furfurolmengen bestimmen. Bei einer Furfurolkonzentration von 0,0004% erhält man noch die vollständige Absorptionskurve mit Minimum und Maximum, begnügt man sich aber mit dem für die Berechnung maß-

gebenden Hauptmaximum (277 m μ), dann reicht eine Furfurolkonzentration von rund 0,0001% aus.

Die spektrographische Methode zeigte uns aber auch, mit welcher Vorsicht empirische Berechnungsfaktoren unter Umständen zu gebrauchen sind. In der Tabelle der Umrechnungsfaktoren für Furfuryliden-barbitursäure-Fällungen in 13%iger Salzsäure geben *Jayme* und *Sarten*⁹ als letzten Wert für eine Auswaage von 0,03 g den Korrekturfaktor 1,5038 an, da — wie die Autoren selbst sagen — für noch kleinere Niederschlagsmengen die Unsicherheit bezüglich der Höhe der dazugehörigen Faktoren zu groß wird. Folgendes Beispiel veranschaulicht, mit welcher Unsicherheit auch eine Auswaage von rund 0,03 g Furfuryliden-barbitursäure behaftet ist.

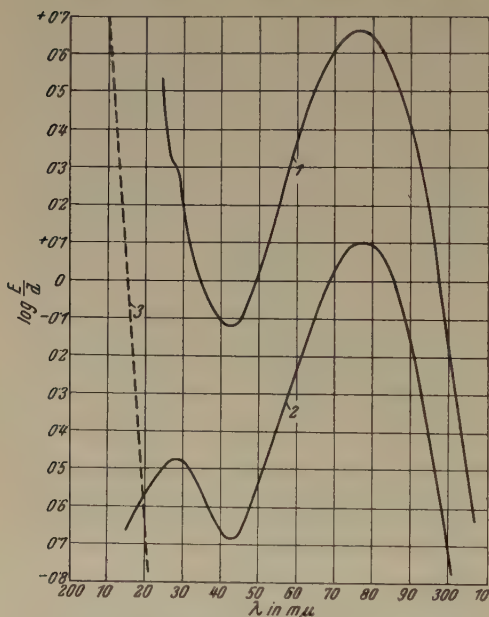


Abb. 2. Destillationen mit Bromwasserstoffsäure.
Kurve 1: 28,1 mg Arabinose, 500 ml Destillat (0,00295% Furfurol).

Kurve 2: 3,255 mg Arabinose, 200 ml Destillat (0,000832% Furfurol).

Kurve 3: Destillationsleerversuch mit Bromwasserstoffsäure.

$$E = \log \frac{I_0}{I} \text{ und } d = \text{Schichtdicke in cm.}$$

$\frac{E}{d}$ des Destillats = 0,81 entsprechend 0,00427% Furfurol = 0,02135 g im Gesamtdestillat = 49,8% Furfurol bezogen auf die Einwaage (77,7% d. Th.).

Fällung mit Barbitursäure. Auswaage 0,0312 g (Fällungsvolumen 500 ml). Ohne Berücksichtigung der in Lösung gebliebenen Furfuryliden-barbitursäure würde dies 42,4% Furfurol, bezogen auf die Einwaage, ergeben (66,2% d. Th.). Bei Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 1,48 (ber. durch Interpolation) hingegen erhält man einen scheinbaren Furfurolgehalt des Destillats von 0,00538%, also wesentlich mehr als nach der spektrographischen Bestimmung vorhanden sein konnte, bzw. 62,75% Furfurol bezogen auf die Einwaage (0,0343 g) oder 98% d. Th. Tatsächlich müßte man hier einen Korrekturfaktor von nur 1,17 anwenden. Kleinste Änderungen in der Lös-

0,0429 g Arabinose wurden in üblicher Weise mit 13%iger Salzsäure destilliert. Von den 500 ml Destillat wurde ein Teil spektrographisch auf den Furfurolgehalt geprüft, so daß noch 400 ml (= 0,0343 g Arabinose) zur Fällung mit Barbitursäure verwendet werden konnten.

Spektrographische Daten.
Vollständige Furfurolkurve. log

lichkeit der Furfuryliden-barbitursäure wirken sich in diesem Konzentrationsbereich eben schon sehr stark aus.

Gravimetrische Bestimmungen des Furfurols durch Fällung mit Barbitursäure sind nach unseren Beobachtungen, wenn die Auswaage weniger als 0,05 g beträgt, wegen der Unsicherheit der Höhe des Korrekturfaktors nicht mehr verlässlich. Welch großen Einfluß andere Substanzen in derartigen Fällen auf die Löslichkeit der Furfuryliden-barbitursäure ausüben können, wies erst kürzlich *Kleinert*¹⁶ bei Gemischen von Furfurol und Oxymethylfurfurol nach. Es hat jedoch den Anschein, als ob auch andere, nicht immer in gleicher Menge aus dem jeweiligen Untersuchungsmaterial bei der Destillation entstehende Zersetzungsprodukte die Löslichkeit der Barbitursäurefällung beeinflussen. Die Gegenüberstellung einiger Untersuchungsergebnisse mit kleinen Furfurolmengen in Tabelle 1 deutet jedenfalls darauf hin. Im Gegensatz zu den üblichen gravimetrischen Furfurolbestimmungen wurden die Fällungsvolumina variiert. Ein Teil der Destillate diente immer zur spektrographischen Bestimmung. Auf die Angabe weiterer Daten (Substanzeinwaagen usw.) konnte hier verzichtet werden.

Tabelle 1. Löslichkeit der Furfuryliden-barbitursäure.

Substanz	Fällungs- volumen ml	mg Furfuryliden-barbitursäure		
		Auswaage	nach spektro- graphischer Bestimmung berechnet	in je 100 ml in Lösung geblieben
Glycyrrhizinsäure	440	24,9	29,1	0,95
„	460	15,9	21,4	1,20
„	585	22,8	30,6	1,33
„	585	29,6	40,4	1,85
„	610	22,5	30,2	1,26
„	675	29,2	41,1	1,76
Arabinose	475	31,7	36,6	1,03
„	500	31,2	36,7	1,01
Glucuronsäure (85%ig)	425	36,4	57,7	5,01
„	425	37,3	50,2	3,04
„	475	13,8	30,6	3,54
Galacturonsäure	420	19,7	29,0	2,21
„	500	29,6	41,4	2,36

Enthalten die Destillate außer Furfurol noch Oxymethylfurfurol oder Methylfurfurol, dann stehen der getrennten Bestimmung dieser Aldehyde allerdings beträchtliche Schwierigkeiten entgegen. Spektrographisch verhält sich Oxymethylfurfurol (aus Lävulose dargestellt)

¹⁶ *Th. Kleinert*, Mh. Chem. 80, 356 (1949).

dem Furfurol sehr ähnlich. Nur das Maximum der starken Absorptionsbande ist gegen $280\text{ m}\mu$ und das Maximum der schwächeren Bande geringfügig gegen das kurzwellige nach $228\text{ m}\mu$ verschoben. Wesentlich deutlicher unterscheidet sich Methylfurfurol (aus Rhamnose durch Destillation gewonnen) vom Furfurol, da das Hauptmaximum bei $292\text{ m}\mu$ liegt. In geringerem Ausmaß zeigt auch das Minimum eine Rotverschiebung nach $247\text{ m}\mu$, während das Maximum der schwächeren Bande wie beim Oxymethylfurfurol nach $228\text{ m}\mu$ verschoben ist. Die Anwesenheit von Methylfurfurol neben Furfurol kann daher durch das Absorptionsspektrum erkannt werden, auch besteht die Möglichkeit, auf diesem Wege den Gehalt an beiden Aldehyden zu ermitteln. Für die Bestimmung des Oxymethylfurfurols neben Furfurol reicht hingegen die einfache spektrographische oder spektralphotometrische Untersuchung der Destillate nicht aus. Hier wird man entweder den Umweg über die Bildung geeigneter Kondensationsverbindungen gehen oder durch entsprechende Versuchsanordnung die Bildung und Destillation von Oxymethylfurfurol verhindern müssen.

Zusammenfassung.

Durch Vergleichsuntersuchungen wird gezeigt, daß die gravimetrische Bestimmung des Furfurols durch Fällung mit Barbitursäure bei geringen Furfurolkonzentrationen trotz Verwendung empirischer Umrechnungsfaktoren wegen der wechselnden Löslichkeit der Furfuryliden-barbitursäure unzuverlässig ist. Spektrographisch (UV) können hingegen noch Mengen von $0,4\text{ mg}$ bis $0,1\text{ mg}$ Furfurol pro 100 ml Destillat quantitativ bestimmt werden.

Oxymethylfurfurol besitzt ein dem Furfurol sehr ähnliches Absorptionsspektrum, während beim Methylfurfurol vor allem das Maximum der Hauptbande gegenüber dem Furfurol eine deutliche Rotverschiebung um $15\text{ m}\mu$ aufweist.

Über die Konstitution des Oxylupanins. Die Stellung der Hydroxylgruppe.

Von

F. Galinovsky, M. Pöhm und K. Riedl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die bisherigen Arbeiten^{1, 2} über das Lupinenalkaloid Oxylupanin haben eindeutig bewiesen, daß dem Alkaloid das C—H—N-Gerüst des Sparteins zugrunde liegt und daß von den beiden Sauerstoffatomen eines in einer Lactamgruppe im Ring A und das zweite in einer Hydroxylgruppe angeordnet ist. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit² konnten wir zeigen, daß die Hydroxylgruppe sekundären Charakter hat, dagegen wurde über ihre Stellung, für die es eine Reihe von Möglichkeiten gibt, noch keine Aussage gemacht.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln und damit die Konstitution des Oxylupanins völlig festzulegen. Zu diesem Zweck führten wir eine erschöpfende Chromsäureoxydation des Alkaloids selbst und der aus ihm erhältlichen verwandten Basen Lupanin (I), Spartein (II), des durch katalytische Reduktion des Oxylupanins zugänglichen Oxysparteins³ und der aus letzterem Produkt und dem Oxylupanin durch Wasserabspaltung gewonnenen ungesättigten Anhydroderivate² durch.

Hydrierte cyclische Basen sind im allgemeinen gegen Chromsäure ziemlich beständig, werden jedoch in stärker konzentrierter saurer Lösung, wie schon W. Koenigs⁴ beim Piperidin gefunden hat, bei längerem Er-

¹ G. Bergh, Arch. Pharmaz. **242**, 416 (1904). — A. Beckel, Arch. Pharmaz. **248**, 451 (1910).

² F. Galinovsky und M. Pöhm, Mh. Chem. **80**, 864 (1949).

³ Dieses Oxyspartein ist ein Monohydroxyderivat des Sparteins und darf nicht mit dem Oxydationsprodukt des Sparteins, das Lactamcharakter besitzt und fälschlich Oxyspartein genannt wird, verwechselt werden.

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2341 (1879).

hitzen angegriffen. *P. Karrer* und *A. Widmer*⁵ haben so die erschöpfende Chromsäureoxydation einiger cyclischer Basen, z. B. von Piperidin, α -Pipecolin, Coniin, Spartein und Methylspartein, in schwefelsaurer Lösung durchgeführt und dabei einfache Aminosäuren, wie β -Alanin, β - und γ -Aminobuttersäure, erhalten.

Wir haben nun das Oxylupanin und die aus ihm erhältlichen oben erwähnten Basen unter vergleichbaren Bedingungen in schwefelsaurer Lösung erschöpfend mit Chromsäure oxydiert, wobei diese Basen zu Bernsteinsäure und Aminosäuren abgebaut wurden. Die gebildete Bernsteinsäure, die fast rein anfiel, wurde stets quantitativ erfaßt. Die Tabelle 1 gibt die bei der Oxydation von Spartein, Lupanin, Oxylupanin und Oxyspartein erhaltenen Mengen Bernsteinsäure, bezogen auf ein Millimol Base an.

Tabelle 1.

Base	mg Bernsteinsäure	Davon aus Ring A	Aus Ring D
Spartein	20,4	10,2	10,2
Lupanin	62,8	52,6	10,2
Oxylupanin	53,0	53,0	—
Oxyspartein . . .	10,0	10,0	—

Von der Annahme ausgehend, daß die Ringe A und D des Sparteins (II) sowie der Ring D des Lupanins (I) bei der Chromsäureoxydation gleiche Mengen Bernsteinsäure geben, ließen diese Ergebnisse des oxydati-

ven Abbaus, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, beim Oxylupanin und Oxyspartein die Stellung der Hydroxylgruppe im Ring D als naheliegend erscheinen. Denn nur mit der Substitution des Ringes D in den beiden letzten Verbindungen und einer daraus folgenden Unmöglichkeit der Bildung von Bernsteinsäure aus diesem Ring sind die Ausbeuten an Bernsteinsäure bei der Oxydation dieser Basen zu erklären.

Die bei der Chromsäureoxydation des Oxylupanins und der anderen genannten Basen entstandenen Aminosäuren wurden in der üblichen, im experimentellen Teil näher beschriebenen Weise isoliert und durch Verteilungschromatographie auf Filtrierpapier nach *R. Consden*, *A. H. Gordon* und *A. J. P. Martin*⁶ getrennt und identifiziert. Aus Spartein erhielten wir in Übereinstimmung mit *Karrer* und *Widmer*⁵ als Hauptprodukt γ -Aminobuttersäure, aus Lupanin γ -Aminobuttersäure und Glycin, welches wahrscheinlich aus dem Ring B stammt, aus Oxylupanin β -Alanin und Glycin, dagegen keine Spur von γ -Aminobuttersäure, obgleich diese Aminosäure wegen der großen Empfindlichkeit ihrer Ninhydrinreaktion sehr leicht nachgewiesen werden kann, und schließlich aus Oxyspartein γ -Aminobuttersäure, β -Alanin und Glycin. Das

⁵ Helv. chim. Acta 9, 886 (1926).

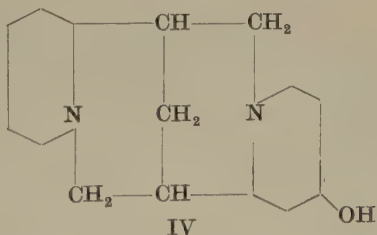
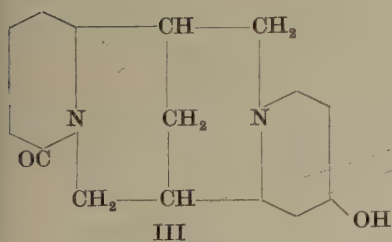
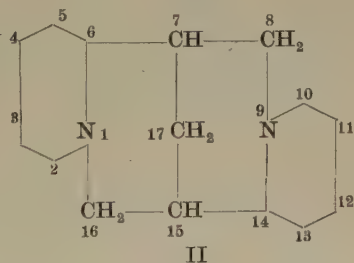
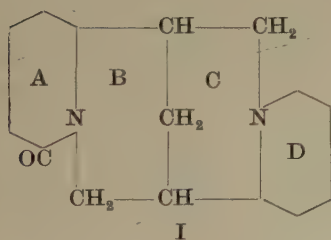
⁶ Biochemic. J. 38, 224 (1944).

Anhydro-oxylupanin und Anhydro-oxysparteïn gaben die gleichen Aminosäuren wie Oxylupanin und Oxysparteïn, aus denen sie durch Wasserabspaltung entstanden waren, nur war eine deutliche Verschiebung im Mengenverhältnis der Aminosäure zugunsten des Glycins zu beobachten.

Die Tabelle 2 gibt die Stärke der mit Ninhydrin erhaltenen Farbflecken an. Als Lösungsmittelgemisch war n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) verwendet worden.

Tabelle 2.

Base	γ -Aminobuttersäure $R_F=0,31$	β -Alanin $R_F=0,23$	Glycin $R_F=0,14$
Sparteïn	+++	+	—
Lupanin	+++	+	++
Oxylupanin	—	+++	++
Oxysparteïn	++	++	+
Anhydro-oxylupanin	—	++	+++
Anhydro-oxysparteïn	++	++	++



Das wichtigste Ergebnis der papierchromatographischen Trennung der Aminosäuren ist das *völlige* Fehlen der γ -Aminobuttersäure unter den Oxydationsprodukten des Oxylupanins und des Anhydro-oxylupanins. An ihre Stelle tritt hier das β -Alanin, welches beim Oxylupanin eindeutig das Hauptprodukt der Oxydation vorstellt. Diese Tatsachen lassen für das Alkaloid selbst die Formel eines 12-Oxylupanins (III)⁷ und für

⁷ Die Bezifferung des Ringsystems (siehe Formel II) erfolgte nach J. F. Couch, J. Amer. chem. Soc. 58, 688 (1936).

das Reduktionsprodukt daraus die Formel eines 12-Oxysparteins (IV) annehmen. Wenn die Hydroxylgruppe am C-Atom 13 haften würde, wäre γ -Aminobuttersäure als Oxydationsprodukt zu erwarten.

Auch die augenfällige Verschiedenheit der Stärke der Ninhydrinreaktionen des β -Alanins und des Glycins aus Oxylupanin (III) und seiner Anhydrobase einerseits und dem Oxyspartein (IV) und seiner Anhydrobase andererseits kann aus den angegebenen Konstitutionsformeln erklärt werden. Beim Oxylupanin und Oxyspartein entstehen größere Mengen β -Alanin als Glycin, da die Oxydation vorwiegend zwischen C-12 und C-13 angreift⁸. Bei der Wasserabspaltung aus Oxylupanin und Oxyspartein bildet sich, wie zu erwarten ist, in annähernd gleichen Mengen die beiden möglichen ungesättigten Basen, die dann bei der Oxydation β -Alanin und Glycin in annähernd äquivalenten Mengen ergeben. Auch diese Ergebnisse stehen also mit der Formel III des Oxylupanins im besten Einklang.

Es ist zu erwarten, daß die verteilungschromatographische Trennung von Aminosäuren in ähnlicher Weise wie hier beim Oxylupanin auch bei anderen Alkaloiden zur Klärung von Konstitutionsfragen herangezogen werden kann. Auch für das Studium der Oxydation von hydrierten cyclischen Basen ergeben sich neue Möglichkeiten. Versuche nach beiden Richtungen sind im Gange.

Experimenteller Teil.

A. Erschöpfende Chromsäureoxydation des Oxylupanins und der anderen Basen.

1. *Oxylupanin*. 250 mg Oxylupanin wurden mit 0,8 g CrO_3 , 0,6 cem konz. Schwefelsäure und 2 cem Wasser 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt, wonach das Oxydationsmittel verbraucht war; nach Zugabe der gleichen Mengen H_2O , H_2SO_4 und CrO_3 wurde die Lösung weitere 40 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Sodann wurde die geringe Menge an unverbrauchtem CrO_3 durch SO_2 reduziert und die saure Lösung im Extraktor erschöpfend mit Äther ausgezogen, wozu zirka 50 Stdn. notwendig waren. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurden 50,1 mg weiße Kristalle erhalten, die ohne weitere Reinigung bei 182° schmolzen. Nach dem Umlösen aus Äther lag der Schmp. bei 184° und blieb in Mischung mit Bernsteinsäure unverändert. Äquivalentgewicht des Rohproduktes der Ätherextraktion: Gef. 58,96, für Bernsteinsäure ber. 59,04.

Die wäßr. Lösung wurde nun mit einer siedenden Lösung von 15 g Barium-

⁸ Daß eine solche Oxydation nicht an beiden von einem substituierten Ring-C-Atom ausgehenden Bindungen in gleicher Weise angreift, ist in ähnlichen Fällen beobachtet worden. Die Stelle der Ringsprengung kann auch von der Konfiguration des nächsten asymm. C-Atoms beeinflußt werden; siehe z. B. Oxydation von bezüglich C-5 konfiguratativ verschiedenen Sterinen und Gallensäuren: H. Wieland, E. Dane und C. Martius, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **215**, 15 (1933).

Tabelle 3. n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5).

Aminosäure	R_F bei 22° C	Farbreaktion mit Ninhydrin
Glycin	0,14—0,15	violett
β -Alanin	0,22—0,24	blauviolett
γ -Aminobuttersäure	0,31	violett
Ninhydrinpositive Substanzen	R_F bei 22° C	Farbreaktion mit Ninhydrin
Aus Oxylypanin	0,08 0,14 0,19 0,23	sehr schwach, rosa violett sehr schwach, violett blauviolett
Aus 12-Oxysparteïn	0,08 0,14 0,22 0,31	sehr schwach, rosa violett blauviolett violett
Aus Lupanin	0,14 0,19 0,22 0,31	violett sehr schwach, violett schwach, blauviolett violett
Aus Sparteïn	0,22 0,31	schwach, violett violett

Tabelle 4. Phenol-0,25% Ammoniak.

Aminosäuren	R_F bei 22° C	Farbreaktion mit Ninhydrin
Glycin	0,42	violett
β -Alanin	0,68	blauviolett
γ -Aminobuttersäure	0,76	violett
Ninhydrinpositive Substanzen	R_F bei 22° C	Farbreaktion mit Ninhydrin
Aus Oxylypanin	0,42 0,68	violett blauviolett
Aus 12-Oxysparteïn	0,68 0,76	blauviolett violett
Aus Lupanin	0,42 0,68 0,76	violett schwach, blauviolett violett
Aus Sparteïn	0,76	violett

hydroxyd in 50 ccm Wasser versetzt, vom ausgefällten BaSO_4 und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ abfiltriert, wobei der Niederschlag gut mit heißem Wasser gewaschen wurde. Die alkalische Lösung wurde 5 Min. zum Sieden erhitzt, dann im Vak. ein-

geengt und 12 Stdn. mit Äther extrahiert; in die wäßr. Lösung wurde hierauf CO_2 eingeleitet, vom BaCO_3 abfiltriert, die Lösung im Vak. zur Trockene eingedampft, der Rückstand in wenig 50%igem Alkohol aufgenommen, nochmals CO_2 eingeleitet, filtriert und abermals im Vak. eingedampft. Es hinterblieben 90 mg eines schwach gelb gefärbten Aminosäuregemisches, das eine intensive Blauviolettfröbung mit Ninhydrin gab.

2. *12-Oxysparteïn*. 100 mg Base wurden mit 0,35 g CrO_3 , 0,3 ccm konz. H_2SO_4 und 1,3 ccm H_2O 1 Std., nach Zugabe der gleichen Menge Oxydationslösung weitere 30 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie beim Oxylupanin. Es wurden 4 mg Bernsteinsäure und 75 mg Aminosäuren erhalten.

3. *Lupanin*. 162 mg d-Lupanin wurden mit 0,45 g CrO_3 , 0,4 ccm H_2SO_4 und 1,3 ccm H_2O 1 Std., nach Zugabe der gleichen Menge Oxydationslösung weitere 40 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Ausbeute: 40,9 mg Bernsteinsäure und 60 mg Aminosäuren.

4. *Sparteïn*. 215 mg Sparteïnsulfat wurden mit insgesamt 0,86 g CrO_3 , 0,8 ccm H_2SO_4 und 2,4 ccm H_2O 45 Stdn. erhitzt: 10,4 mg Bernsteinsäure und 90 mg Aminosäuren.

5. *Anhydro-oxylupanin*. 50 mg der durch Wasserabspaltung aus Oxylupanin erhaltenen ungesättigten Verbindung² wurden mit insgesamt 0,4 g CrO_3 , 0,4 ccm H_2SO_4 und 1,4 ccm H_2O 40 Stdn. erhitzt: 18 mg Aminosäuren.

5. *Anhydro-oxysparteïn*. 60 mg Base² wurden mit 0,45 g CrO_3 in 2 ccm 5%iger H_2SO_4 35 Stdn. am Wasserbad erhitzt: 40 mg Aminosäuren.

B. Verteilungschromatographische Trennung der Aminosäuren auf Filtrierpapier.

Die Chromatogramme wurden eindimensional in Glaszylindern von 50 cm Höhe und 20 cm Durchmesser nach der Methode von *Consden, Gordon und Martin*⁶ ausgeführt, wobei ausschließlich *Whatman* Nr. 1-Filtrierpapier benützt wurde. Als Lösungsmittelgemische kamen n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5)⁹ und Phenol-0,25%iges wäßr. Ammoniak zur Verwendung. Die Vergleichslösung war an Glycin, β -Alanin und γ -Aminobuttersäure jeweils 1%ig.

Von den bei den Oxydationen erhaltenen Aminosäuregemischen wurden 2%ige Lösungen bereit und von diesen 5 bis 8 μl für jedes Chromatogramm verwendet. Die Ergebnisse der Papierchromatogramme sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Die in der Tabelle 3 mit den R_F -Werten 0,08 und 0,19 angeführten Substanzen wurden, da die Farbreaktion immer nur sehr schwach ausfiel und ihnen auch im Rahmen dieser Arbeit keine weitere Bedeutung zukommt, nicht näher untersucht. Die in den Tabellen 3 und 4 angegebenen R_F -Werte von Glycin, β -Alanin und γ -Aminobuttersäure stimmen mit den Literaturwerten, soweit sie bekannt sind, überein.

Die bei der Oxydation der Anhydrobasen von Oxylupanin und 12-Oxysparteïn erhaltenen Aminosäuren waren die gleichen wie bei den Ausgangsstoffen, doch waren die Intensitäten der Farbreaktionen mit Ninhydrin verschieden, wie schon in Tabelle 2 angegeben wurde.

⁹ S. M. Partridge, *Biochem. J.* **42**, 238 (1948).

Über Kondensationen von Cyanacetamid mit aliphatischen 1,3-Dicarbonylverbindungen.

(II. Mitteilung über Pyridinderivate.)

Von

W. Gruber und K. Schlögl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In der I. Mitteilung¹, in der wir über die Synthese des d-Pseudoconhydrins berichteten, sind wir vom 2-Chlor-5-nitropyridin ausgegangen, das zwei reaktionsfähige Substituenten bereits in den vom Naturstoff vorgezeichneten Stellungen am Pyridinkern besitzt; diese ließen sich relativ leicht in die geforderten Gruppen, Propyl und Hydroxyl, überführen. Für die Synthese von 2,5-substituierten Pyridinen gibt es auch noch andere, zum Teil schon in der Literatur beschriebene Wege. In der nun vorliegenden Arbeit wählten wir als Ausgangsmaterial einerseits Cyanacetamid und andererseits eine geeignete 1,3-Dicarbonylverbindung, also Kondensationspartner, die schon früher zu zahlreichen Synthesen von Pyridinderivaten herangezogen wurden²⁻⁷. Um in einer späteren Stufe zu einem geeigneten Vergleichsmaterial zu gelangen, verwendeten wir Oxymethylen-methyl-propylketon (I)⁸ und in einer zweiten Versuchsreihe den Butyryl-brenztraubensäureester (II), mit denen solche Kondensations-

¹ Mh. Chem. **80**, 499 (1949).

² Ch. Barat, J. Ind. chem. Soc. **8**, 801 (1931); Chem. Zbl. **1932 I**, 3403.

³ S. A. Harris und K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1245 (1939).

⁴ A. H. Tracy und R. C. Eldersfield, J. org. Chem. **6**, 63 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1154.

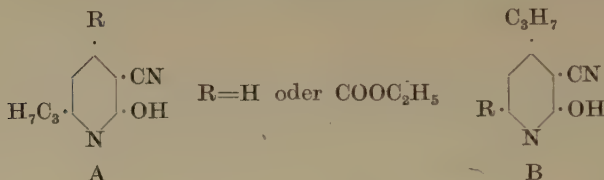
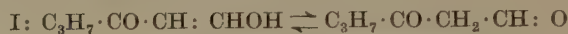
⁵ M. J. Reider und R. C. Eldersfield, J. org. Chem. **7**, 286 (1942); Chem. Zbl. **1943 I**, 2682.

⁶ H. M. v. Wagtenonk und J. P. Wibaut, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61**, 728 (1942).

⁷ R. P. Mariella, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2670 (1947).

⁸ E. Benary, H. Meyer und K. Charisius, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 110 (1926).

sationen bisher noch nicht beschrieben sind. Für die Konstitution des Kondensationsproduktes gibt es theoretisch zwei Möglichkeiten, die dadurch entstehen, daß die Säureamidgruppe an zwei verschiedenen Carbonylgruppen eingreifen kann (A und B).



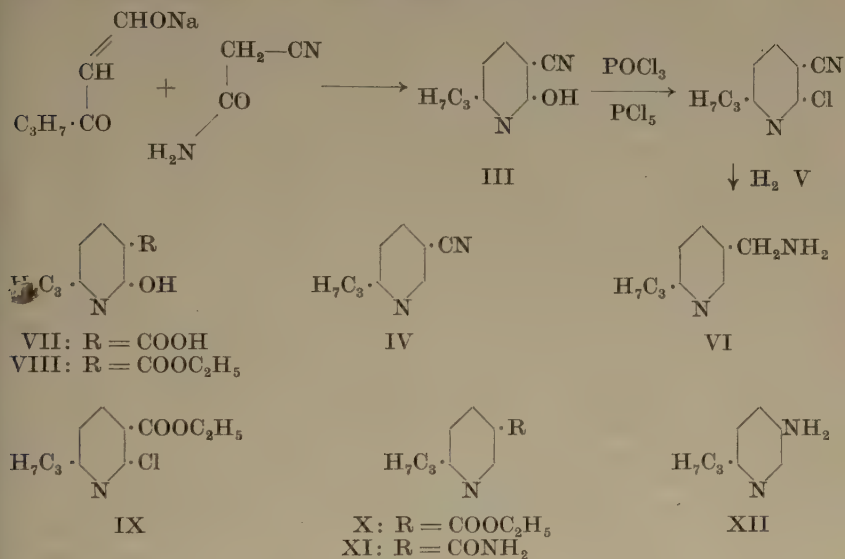
Die Kondensation mit der freien Oxymethylenverbindung I führte, trotz vielfach variierten Versuchsbedingungen, wenn überhaupt, nur zu sehr geringen Ausbeuten. Es entstand dabei immer wieder eine Verbindung vom Schmp. 301 bis 303°, die zwar richtige N-Werte ergab, aber wegen Substanzmangel nicht näher untersucht werden konnte. Aus Schmelzpunktsanalogien mit homologen Verbindungen vermuten wir in ihr das Vorliegen des Isomeren B. Die große Tendenz des freien Aldehyds I zur Polymerisation ist mit ein Grund für die schlechten Ausbeuten, weshalb die Reaktion mit dem Na-Salz von I in wäßriger Lösung mit Piperidin-acetat als Katalysator ausgeführt wurde, wobei das Cyanpyridon III in befriedigenden Ausbeuten entstand.

Sowohl am Cyanpropylpyridon III (Schmp. 152 bis 153°), wie auch an den Produkten der nächsten Stufen ist der relativ niedrige Schmelzpunkt im Gegensatz zu niedrigeren Homologen auffallend: Schmp. der Methylverbindung 295°, Schmp. der Äthylverbindung 278 bis 280°.

Bei der Überführung des Pyridons III in die hydroxylfreie Verbindung IV durch katalytische Dechlorierung der Chlorverbindung V machten wir die Beobachtung, daß trotz Anwendung des milden Katalysators⁹ auch die Cyangruppe zum primären Amin VI ohne merkliche Änderung der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme mitreduziert wird; deshalb haben wir zuerst die Cyanverbindung zur Oxyssäure VII verseift und den Oxyester VIII wie vorher chloriert. Die Dechlorierung verlief nun glatt und lieferte quantitativ den 6-Propylnicotinsäure-äthylester X, der in der üblichen Weise in das Säureamid XI übergeführt wurde. Der Abbau nach *Hofmann* führte zum 2-Propyl-5-aminopyridin XII, das mit der authentischen Probe aus der I. Mitteilung durch Misch-

⁹ M. Busch und H. Stöve, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1063 (1916).

schmelzpunkt der Pikrate verglichen wurde. Somit ist auf diesem Weg eine zweite Synthese des Pseudoconhydrins gegeben.



In einer zweiten Versuchsreihe verwendeten wir als Partner für Cyanacetamid den Butyrylbrenztraubensäureester II, wobei als Kondensationsprodukt der 2-Oxy-3-cyan-6-propylisonicotinsäureäthylester XIII zu erwarten war. Nach *A. Lapworth* und *A. C. O. Hann*¹⁰ sollte sich bei der Darstellung von II aus n-Propylmethylketon und Oxalsäurediäthylester in absol. Alkohol mit metall. Natrium das Na-Salz des Esters II ausscheiden, was wir aber nicht bestätigen können. Es war von vorneherein anzunehmen, daß diese *Claisen*-Kondensation nicht gut gehen würde, da in der Reihe Acetyl- und Propionylbrenztraubensäureester^{11, 12} die Ausbeuten deutlich abnehmen. Zur Isolierung des Butyrylesters haben wir den absol. Alkohol im Vakuum vertrieben und den Ester als Cu-Salz abgeschieden; die Zersetzung des Salzes lieferte die gewünschte Verbindung in einer Ausbeute von 35%. Die Kondensation mit Cyanacetamid verlief in Alkohol mit etwas Piperidin in 50%iger Ausbeute. Für das Pyridon nehmen wir auf Grund von ähnlichen Kondensationen, die erst jüngst mit der Acetylbrenztraubensäure durchgeführt wurden¹³, die Formel XIII in Anspruch. Die Verbindung XIII

¹⁰ J. chem. Soc. London **81**, 1490 (1902).

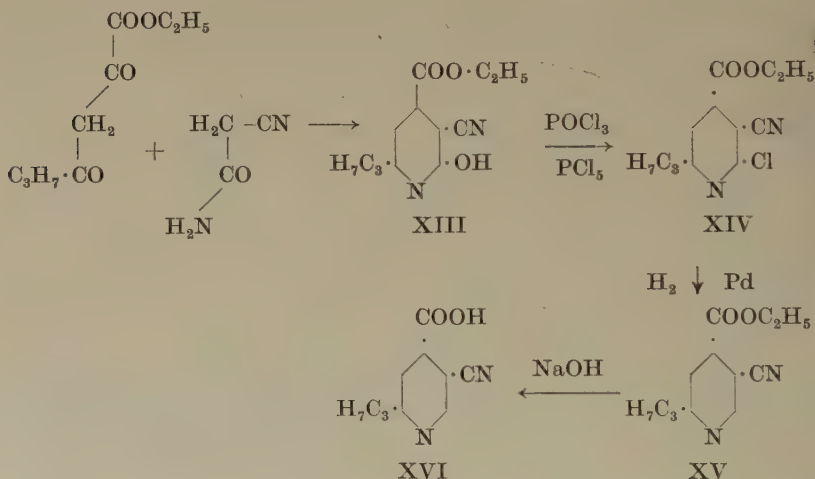
¹¹ L. Claisen und N. Stylos, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 2189 (1887).

¹² O. Diels, J. Sielisch und E. Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 1328 (1906).

¹³ H. Henecka, Ber. deutsch. chem. Ges. **82**, 36 (1949).

ließ sich über die aufgezeigten Stufen glatt in die 3-Cyan-6-propylisonicotinsäure XVI überführen. Dem Versuch der Dekarboxylierung, die auf verschiedenen Wegen durchgeführt wurde (Destillation mit Naturkupfer C, Erhitzen über den Schmelzpunkt mit Naturkupfer C, Destillation mit CaO, Erhitzen mit Eisessig, Erhitzen in Dekalin mit Cu-Pulver), stellten sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten entgegen, so daß wir diesen Weg hier aufgeben mußten.

Die schwere Dekarboxylierbarkeit und das Fehlen einer Reaktion mit Ferrosulfat, wie sie α -Pyridincarbonsäuren meist geben, lassen ebenfalls die Formel XIII bzw. XVI als sehr wahrscheinlich erscheinen.



Experimenteller Teil.

Kondensation von I mit Cyanacetamid. 0,5 g Cyanacetamid wurden mit 5 ccm Alkohol und 0,2 ccm Piperidin auf zirka 70° erwärmt und zu 0,5 g der freien Oxymethylenverbindung I gegeben. Nach 1stünd. Erhitzen wurde im Vakuum eingeeengt, wobei sich 60 mg einer Substanz abschieden, die bei 0,005 Torr und 180 bis 190° sublimierte und den Schmp. von 300 bis 303° (Zers.) zeigte. Bei weiterem Einengen schied sich nur Cyanacetamid aus.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. N 17,27. Gef. N 17,01.

Na-Salz des Oxymethylen-methyl-n-propylketons (I). Zu 9,2 g Na-Draht in 400 ccm absol. Äther wurde innerhalb 1 Std. eine Mischung aus 34,4 g Methyl-n-propylketon und 30,0 g Ameisenäthylester zugetropft. Die Mischung entwickelte lebhaft H_2 und wurde gekühlt. Nach 2stünd. Stehen unter häufigem Umschütteln wurde die dicke braune Masse sehr rasch abgesaugt, mit absol. Äther 2mal nachgewaschen und das sehr hygroskopische Na-Salz 24 Stdn. im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 28 g (52% d. Th.).

2-Propyl-5-cyan-6-oxypyridin (III). 23 g Na-Salz von I und 14 g Cyanacetamid haben wir in 110 ccm Wasser gelöst und mit einer zweiten Lösung versetzt, die aus 3,5 ccm Eisessig, 7 ccm Wasser und soviel Piperidin bestand,

daß sie eben alkalisch reagierte. Nach $2\frac{1}{2}$ stünd. Kochen unter Rückfluß wurde die intensiv rote Lösung mit Eisessig eben angesäuert und der alsbald kristallin erstarrende Niederschlag nach einigem Stehen abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 14 g (51% d. Th.). Nach 2maligem Umlösen aus Alkohol (1:4), anschließender Destillation bei 0,005 Torr (Luftbadtemp. 160 bis 165°) und nochmaligem Umlösen aus Äther unter Druck zeigte das Pyridon den Schmp. 152 bis 153°. Farblose Nadeln, leicht lösl. in 1% KOH, verd. HCl und Alkohol.

$C_9H_{10}ON_2$. Ber. C 66,63, H 6,21. Gef. C 66,18, H 6,09.

2-Propyl-5-cyan-6-chlorpyridin (V). 2,6 g des Pyridons III wurden in 5,2 g $POCl_3$ gelöst und 5,2 g PCl_5 in kleinen Portionen zugegeben. Nach $1\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen am Wasserbad wurde das überschüssige $POCl_3$ im Vak. abgedampft und der rückbleibende Sirup mit Eiswasser zersetzt. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen. Der Abdampfrückstand ging bei 0,005 Torr und 90 bis 100° Luftbad als farbloses Öl von aromatischem Geruch über, das kein krist. Pikrat oder Platinsalz gab. Ausbeute 2,3 g (80% d. Th.).

2-Propyl-5-aminomethylpyridin (VI). 2,1 g des Chlorproduktes V wurden mit 2,1 g Katalysator (1% Pd auf $CaCO_3$) in 60 ccm Äthanol entchloriert. Die Aufnahme ging weit über die berechnete Menge Wasserstoff (277 ccm, 760 Torr, 0°) hinaus, so daß die Hydrierung abgebrochen wurde. Der Katalysator wurde abfiltriert, der Alkohol im Vak. vertrieben und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl nahmen wir in Äther auf. Der Abdampfrückstand destillierte bei 0,005 Torr, 50 bis 60° als farbloses Öl von basischem Geruch. Ausbeute 1,6 g.

Pikrat aus Äther, Umlösen aus Äthanol. Schmp. 193 bis 195° (Zers.). $C_9H_{14}N_2 \cdot C_{12}H_6O_{14}N_6$ (Dipikrat). Ber. C 41,44, H 3,31. Gef. C 41,68, H 3,37.

2-Propyl-6-oxypyridincarbonsäure-(5) (VII). 7,5 g Pyridon III wurden mit 60 ccm 25%iger NaOH 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit konz. HCl gegen Lackmus vorsichtig angesäuert, wobei die Rohsäure in einer Menge von 7,5 g (90% d. Th.) ausfiel.

Reinigung: Umfällen aus 5%iger Sodalösung, Umlösen aus Wasser. Farblose Nadeln. Schmp. 162 bis 164°. Leicht lösl. in Äthanol, schwer lösl. in Wasser und Äther.

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59,66, H 6,12. Gef. C 60,18, H 6,06.

2-Oxy-6-propylnicotinsäure-äthylester (VIII). 7 g Säure VII haben wir mit 25 ccm absol. Äthanol und 6 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen in 120 ccm Wasser gegossen und den Ester nach seiner Freisetzung mit $NaHCO_3$ im Apparat mit Äther extrahiert. Der Ätherückstand ging bei 0,005 Torr und 120 bis 130° Luftbad als farbloses, rasch erstarrendes Öl über. Ausbeute 4,8 g (60% d. Th.). Lange farblose Nadeln aus Äther-Petroläther. Schmp. 91 bis 92°.

$C_{11}H_{15}O_3N$. Ber. OC_2H_5 21,58. Gef. OC_2H_5 21,90.

2-Chlor-6-propylnicotinsäure-äthylester (IX). 2,8 g des Oxyesters VIII wurden, wie beim 2-Propyl-5-cyan-6-chlorpyridin (V) angegeben, chloriert, die Lösung sauer ausgeäthert und der Äther 3mal mit 5%iger NaOH durchgeschüttelt. Der Ätherückstand ging bei 0,005 Torr und 80 bis 90° Luftbad als farbloses Öl über, das 2,3 g wog (80% d. Th.).

$C_{11}H_{14}O_2NCl$. Ber. OC_2H_5 19,77. Gef. OC_2H_5 20,03.

6-Propylnicotinsäure-äthylester (X). 2,07 g frisch dest. Chlorprodukt IX wurden mit 2 g des erwähnten Katalysators in 45 ccm Äthanol entchlort. Nach 20 Stdn. war die ber. Menge Wasserstoff (216 ccm, 760 mm, 0°) aufgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte normal. Im Hochvak. (0,005 Torr, 60 bis 70°) gingen 1,67 g (95% d. Th.) eines farblosen Öls über.

$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. OC_2H_5 23,31. Gef. OC_2H_5 23,05.

6-Propylnicotinsäure-amid (XI). 1,46 g des Äthylesters X haben wir mit 15 ccm konz. NH_3 überschichtet und unter häufigem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen, wobei Lösung eintrat. Die teilweise Abscheidung des Amids wurde durch Kühlen bei -20° vermehrt, hierauf abgesaugt (0,7 g) und die Mutterlauge mit Äther im Apparat extrahiert (0,3 g). Gesamtausbeute 1 g (81% d. Th.). Feine farblose Blättchen aus Äther-Äthanol (10:1). Schmp. 150 bis 152° .

$C_9H_{12}ON_2$. Ber. C 65,81, H 7,36. Gef. C 65,97, H 7,43.

2-Propyl-5-aminopyridin (XII). 1 g Amid XI wurde in 20 ccm 10%iger KOH suspendiert und mit 7 ccm einer frisch bereiteten NaOCl-Lösung (nach Raschig) versetzt. Nach Erwärmen am Wasserbad auf 80 bis 90° (35 Min.) wurde die rötliche Lösung unter Kühlung mit fester KOH gesättigt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Dieses ging im Hochvak. (0,005 Torr, 50 bis 60°) farblos über. Ausbeute 0,4 g (48% d. Th.).

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Methanol. Schmp. 163 bis 165° . Der Mischschmp. mit dem Pikrat des 2-Propyl-5-aminopyridins (authentische Substanz, Schmp. 163 bis 165°) lag bei 162 bis 165° .

$C_9H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 46,05, H 4,14. Gef. C 46,35, H 4,11.

Butyrylbrenztraubensäure-äthylester (II). Eine Mischung von 6,8 g Methyl-n-propylketon und 12,5 g Oxalsäurediäthylester wurde zu einer Lösung von 1,75 g Na in 50 ccm absol. wasserfreiem Äthanol getropft. Nach 24 Stdn. wird mit verd. H_2SO_4 kongosauer gemacht und der Alkohol im Vak. vertrieben. Mit Cu-Acetat-Lösung wurde das Cu-Salz gefällt, das leicht löslich in Alkohol und Äther ist. Nadeln aus verd. Äthanol.

$(C_9H_{13}O_4)_2Cu$. Ber. Cu 14,55. Gef. Cu 14,24.

Das Cu-Salz wurde unter Äther mit verd. H_2SO_4 zersetzt. Der Ester ging bei 0,005 Torr und 60 bis 70° Luftbadtemp. als farbloses Öl über. Ausbeute 5,4 g (35% d. Th.).

2-Propyl-5-cyan-6-oxpyisonicotinsäure-äthylester (XIII). 2,2 g Butyrylbrenztraubensäure-ester II haben wir bei 70° zu einer Lösung von 1 g Cyanacetamid und 0,3 ccm Piperidin in 7 ccm Äthanol gegeben. Nach 24stünd. Erhitzen am Wasserbad wurde im Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand aus 50%igem Äthanol umgelöst. Ausbeute 1,3 g (48% d. Th.).

Aus verd. Äthanol gelbe Nadeln. Schmp. 153 bis 155° . Die Substanz zeigt in den meisten Lösungsmitteln starke blaue Fluoreszenz. Sie ist leicht lösl. in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer lösl. in Äther, unlösl. in Petroläther.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$. Ber. OC_2H_5 19,24. Gef. OC_2H_5 19,50.

2-Propyl-5-cyan-6-chlorisonicotinsäure-äthylester (XIV). 1,55 g des Pyridons XIII wurden mit 3,2 g $POCl_3$ und 3,2 g PCl_5 , wie bereits beschrieben, chlort. Zur Trennung von Ausgangsmaterial wurde der Äther 3mal mit je 10 ccm 5%iger NaOH durchgeschüttelt. Das Chlorprodukt ging bei

0,005 Torr und 90 bis 100° Luftbadtemp. als gelbliches, zähes Öl über. Die Substanz gab kein krist. Pikrat. Ausbeute 1,38 g (83% d. Th.).

$C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. OC_2H_5 17,70. Gef. OC_2H_5 17,45.

2-Propyl-5-cyanisonicotinsäure-äthylester (XV). 1,38 g Chlorprodukt XIV wurden mit 1 g Katalysator (1% Pd auf $CaCO_3$) in 25 ccm Äthanol entchloriert. Die Wasserstoffaufnahme ließ nach einiger Zeit stark nach, als aber die Ente evakuiert und wieder frisch mit H_2 gefüllt wurde (Entfernung von gebildetem HCl), war die berechnete Menge H_2 (132 ccm, 760 mm, 0°) bald aufgenommen. Aufarbeitung wie bereits beschrieben. Das Produkt destillierte als farbloses Öl bei 0,005 Torr und 70 bis 80° Luftbadtemp. Ausbeute 0,978 g (83% d. Th.).

$C_{12}H_{14}O_2N_2$. Ber. OC_2H_5 20,64. Gef. OC_2H_5 20,45.

2-Propyl-5-cyanisonicotinsäure (XVI). Verseifung von 0,97 g Ester XV mit 5,84 ccm Äthanol. NaOH (1 ccm = 30,84 mg NaOH) durch 7stünd. Erhitzen am Wasserbad. Vertreiben des Alkohols im Vak. Zersetzung des Na-Salzes mit 42,2 ccm n/10 NCl. Ausbeute 0,56 g (66%). Farblose Nadeln aus verd. Äthanol. Schmp. 176 bis 180° (Zers., kristallwasserhaltig). Schmp. der wasserfreien Verbindung 187 bis 190°. Leicht lösl. in Alkohol, sehr schwer lösl. in Wasser und Äther. Mit Ferrosulfat keine Farbreaktion.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 14,73. Gef. N 14,93.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des I. und II. Chemischen Universitätslaboratoriums in Wien durchgeführt.

Der Einfluß von Chinonen und anderen Wirkstoffen auf die Resorption von radioaktivem Phosphat durch Hefe.

(XVII. Mitteilung über antibakterielle Chinone und andere Antibiotica.)

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und Else Kriz.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer früheren Arbeit¹ haben wir über die durch Chinone bewirkte Beeinflussung der Aufnahme extrazellulären Phosphats durch Hefe berichtet. Wir hatten damals die Phosphatresorption mit Methoden der chemischen Analyse bestimmt, was den Nachteil hat, daß nur die absolute Veränderung des Phosphatgehaltes der Hefezellen bzw. des Mediums meßbar ist, hingegen keinerlei Aussagen über einen eventuellen Phosphataustausch zwischen den Zellen und der umgebenden Lösung gemacht werden können.

Unsere damaligen Versuche ergaben, daß sowohl frische als auch verarmte Hefe unter dem Einfluß verschiedener Chinone in bestimmten Konzentrationen größere Mengen Phosphat aus der umgebenden Lösung aufnimmt als in Abwesenheit dieser Wirkstoffe unter sonst völlig gleichen Bedingungen.

Die seit einiger Zeit vorhandene Möglichkeit, radioaktiven Phosphor zu erhalten, hat uns nun dazu veranlaßt, unsere Versuche unter Verwendung dieses Hilfsmittels zu wiederholen und auf eine Anzahl weiterer Wirkstoffe zu erweitern. Die angewandte Methodik ist schon 1937 von *Hevesy*, *Linderström-Lang* und *Nielsen*² und seither von einer Reihe anderer Forscher zum Studium der Phosphatresorption von Hefe verwendet worden. Unsere damit erzielten Resultate entsprechen weitgehend den seinerzeit mit analytischen Mitteln erhaltenen, ergeben aber durch

¹ Mh. Chem. **79**, 410 (1948).

² Nature (London) **140**, 725 (1937).

die Möglichkeit, einen etwaigen Austausch von Phosphat zwischen Zelle und Medium zu verfolgen, Gesichtspunkte, die insbesondere im Zusammenhang mit den von uns kürzlich durchgeführten Untersuchungen über den Einfluß der Chinone auf verschiedene Stoffwechselfunktionen der Hefe³ an Interesse gewinnen.

Methodik.

Für die Versuche wurde Bäckerhefe der Ottakringer Brauerei, Wien XVI, verwendet. Die Hefe wurde entweder in frischer Form verwendet oder durch 18stündiges Schütteln mit destilliertem Wasser verarmt und erst dann angewandt.

Je 1 g frischer oder verarmter Bäckerhefe wurden in eine Lösung gebracht, welche an Glucose und an Phosphatpuffer nach *Sørensen* (pH 6,8) je $\frac{1}{15}$ molar war. Das radioaktive Phosphorpräparat wurde als $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ hinzugefügt; die auf ihre Wirkung zu untersuchende Substanz war vor Zugabe der Hefe in entsprechender Konzentration in der Nährlösung gelöst worden. Die Suspension wurde eine bestimmte Zeit (1, 3 oder 5 Stdn.) im Thermostaten bei 30° geschüttelt, die Hefe dann abzentrifugiert, gut gewaschen, durch ein Glasfrittenfilter *Schott G 4* abgepreßt und schließlich bei 100° getrocknet. Nach Bestimmung des jeweiligen Trockengewichtes wurde die Aktivität der Hefe im *Geiger-Müller*-Zählrohr gemessen.

Zur Bestimmung der Fähigkeit der Hefe, radioaktiven Phosphor unter bestimmten Bedingungen abzugeben, wurde zuerst Hefe einen Tag lang in dem oben beschriebenen Medium ohne Wirkstoffzusatz gehalten, die Hefe dann abzentrifugiert, gut gewaschen und 3 Stdn. lang in einem Medium gleicher Zusammensetzung, welches aber keinen radioaktiven Phosphor enthielt, bei 30° im Thermostaten geschüttelt. Nach Abzentrifugieren der Hefe bestimmten wir die Aktivität der überstehenden Lösung.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der wichtigsten Versuchsreihen sind in den Tabellen 1 bis 5 wiedergegeben.

Wir sehen aus Tabelle 1, daß in der ersten Stunde der Versuche sämtliche Chinone in fast allen untersuchten Konzentrationen die Phosphatresorption im Vergleich mit den Ansätzen ohne Chinonzugabe erhöhen. Im weiteren Versuchsverlauf bewirken aber die höheren Konzentrationen einen umgekehrten Effekt, nämlich ein sehr starkes Zurückbleiben der Phosphatresorption, während bei den niedrigeren Konzentrationen meist auch noch nach 5 Stdn. eine gesteigerte Phosphatresorption zu verzeichnen ist.

Die anderen von uns untersuchten Wirkstoffe zeigen ein von den Chinonen sehr abweichendes Bild, was ihren Einfluß auf die Phosphataufnahme betrifft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

³ Mh. Chem. 80, 678 (1949).

Tabelle 1. Prozentuelle Steigerung (+) bzw. Hemmung (—) der Phosphataufnahme von Hefe unter dem Einfluß von Chinonen (m/15 Glucose, m/15 Phosphatpuffer pH 6,8, 30°).

Substanz	Versuchszeit und molare Konzentration der Wirkstoffe im Versuchsansatz					
	1 Std.		3 Stdn.		5 Stdn.	
	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻⁴
a) <i>Frische Hefe.</i>						
Toluchinon	+ 2,0	+ 10,9	+ 17	— 39	+ 21	+ 2,8
5-Methoxytoluchinon .	+ 7,8	+ 10,0	+ 12	— 49	+ 18	0
2-Methylnaphtho- chinon	0	+ 13,5	+ 11	— 90	+ 3,2	0
Naphthazarin	—	+ 2,2	+ 9,6	—	+ 13	+ 5,2
Phthiocol	+ 4,4	+ 12,7	— 2,0	— 91	— 15,5	0
b) <i>Verarmte Hefe.</i>						
Toluchinon	+ 5,8	+ 7,5	+ 11,3	— 16	+ 16,4	+ 4,2
5-Methoxytoluchinon .	+ 1,7	+ 3,4	+ 5,0	— 34	+ 5,2	0
2-Methylnaphtho- chinon	0	+ 14	0	— 54	— 3,0	0
Naphthazarin	—	+ 6,3	+ 6,8	—	+ 1,0	0
Phthiocol	0	+ 3,8	— 8,4	— 95	— 19,2	0

Tabelle 2. Prozentuelle Steigerung (+) bzw. Hemmung der Phosphataufnahme von Hefe unter dem Einfluß verschiedener Wirkstoffe (m/15 Glucose, m/15 Phosphatpuffer pH 6,8, 30°).

Substanz	Versuchszeit und molare Konzentration der Wirkstoffe im Versuchsansatz					
	1 Std.		3 Stdn.		5 Stdn.	
	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻⁴
a) <i>Frische Hefe.</i>						
Jodessigsäure	— 28	— 17	— 41	5,3	— 80	0
Natriumarsenit	— 12	— 2,0	— 9,1	— 4,4	— 20	— 4,3
Stearyldimethyl- benzylammonium- chlorid	—	— 5,4	—	— 1,4	—	— 6,6
Natriumfluorid	+ 13	+ 5,0	— 3,7	— 4,8	— 50	— 5,3
b) <i>Verarmte Hefe.</i>						
Jodessigsäure	— 78	— 22	— 87	— 30	— 92	— 32
Natriumarsenit	— 9,8	— 2,3	— 21	0	— 55	— 3,7
Stearyldimethyl- benzylammonium- chlorid	—	— 2,8	—	— 2,8	—	— 3,2
Natriumfluorid	+ 3,4	+ 6,8	— 8,0	— 10,2	— 38	— 9,4

In Tabelle 3 sind schließlich die Effekte einiger zelleigener Wirkstoffe (Vitamine), welche zur umgebenden Lösung in einer Konzentration von 10 γ /ccm zugesetzt wurden, wiedergegeben.

Auch ohne den Zusatz von Glucose zum umgebenden Medium ist die Hefe imstande, Phosphat in allerdings weitaus geringerer Menge zu resorbieren. Wir haben den Einfluß einiger Wirkstoffe auf die Phosphatresorption in Abwesenheit von Glucose bei frischer und verarmter Hefe untersucht und geben die Resultate dieser Versuchsreihe in Tabelle 4 wieder.

Nach *Hevesy* und *Zerahn*⁴ gibt Hefe, welche radioaktiven Phosphor enthält, unter normalen Verhältnissen diesen nur in ganz geringer Menge wieder an eine umgebende Lösung ab. Die Autoren berichten, daß pro Tag 1 bis 4% des radioaktiven Phosphors aus der Zelle an das Medium abgegeben werden. Es erschien uns nun von Interesse zu untersuchen,

Tabelle 4. Prozentuelle Steigerung der Phosphataufnahme von Hefe in glucosefreiem Medium unter dem Einfluß verschiedener Wirkstoffe (m/15 Phosphatpuffer pH 6,8, Wirkstoffkonzentration 10^{-4} molar, 30°).

Substanz	Frische Hefe		Verarmte Hefe	
	1 Std.	5 Stdn.	1 Std.	5 Stdn.
Toluchinon	7,2	15,1	7,0	17,2
Naphthazarin	0	22,8	0	21,5
Jodessigsäure	14,1	20,2	3,6	5,7
Natriumarsenit	0	10,4	0	16,9
Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid....	11,0	14,9	12,4	23,3
Natriumfluorid	—	0	11,4	17,6

ob etwa einige der von uns verwendeten Wirkstoffe imstande sind, diese Eigenschaft der Hefe so zu ändern, daß die Hefe auch die Fähigkeit erhält, Phosphat abzugeben, also ein Austausch und nicht nur eine Resorption des Phosphats stattfindet. Tatsächlich konnten wir bei manchen der Substanzen derartige Effekte beobachten; die Chinone und Natriumarsenit erwiesen sich allerdings als wirkungslos. Über-

Tabelle 3. Prozentuelle Steigerung (+) bzw. Hemmung (—) der Phosphataufnahme von Hefe unter dem Einflusse zelleigener Wirkstoffe im Medium (m/15 Glucose, m/15 Phosphatpuffer pH 6,8, Konzentration der Wirkstoffe 10 γ /ccm, 30°, 5 Stdn.).

Substanz	Frische Hefe	Verarmte Hefe
Riboflavin	+ 24	+ 35
Thiamin	+ 7,3	+ 32
Pantothensäure...	+ 3,0	+ 18
Nicotinsäure	— 3,0	+ 8,0

⁴ Acta Radiol. 27, 157 (1946).

raschenderweise waren die verwendeten Vitamine Riboflavin, Thiamin und Nicotinsäure, nicht aber Pantothensäure, in dieser Hinsicht aktiv. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe finden sich in Tabelle 5.

Tabelle 5. Abgegebene Menge aktiven Phosphors aus P^{32} -haltiger Hefe in Prozenten ihres ursprünglichen P^{32} -Gehaltes (Zusammensetzung des umgebenden Mediums: m/15 Glucose, m/15 Phosphatpuffer pH 6,8; Versuchsdauer 3 Stdn., 30°).

Substanz	Molare Konzentration der Wirkstoffe	
	10^{-3}	10^{-4}
Natriumfluorid	23	14
Jodessigsäure	82	63
Stearyltrimethylbenzylammoniumchlorid	—	7
Riboflavin	Konzentration 10 γ /cem {	17,4
Thiamin		17,4
Nicotinsäure		60,0

Diskussion.

Bevor wir hier in die Besprechung der erhaltenen Ergebnisse eingehen wollen, erscheint es angezeigt, kurz einen Überblick zu geben über den derzeitigen Stand des Wissens über die Fähigkeit der Hefezelle, Orthophosphat zu resorbieren.

Hevesy und Mitarbeiter² führten als erste Untersuchungen über den Austausch radioaktiven Phosphats durch die Hefezelle durch. Sie arbeiteten bei 25° und bei 0° ; die Versuche wurden mit und ohne Glucosezusatz durchgeführt. Der Phosphorgehalt der Lösung wurde sowohl chemisch als auch radioaktiv bestimmt. Dabei ergab sich, daß im Falle einer Phosphataufnahme durch die Zelle die chemische wie auch die radioaktive Methodik die gleichen Resultate ergaben, woraus sich schließen läßt, daß nur eine Resorption, nicht aber ein Austausch von Phosphationen zwischen Zelle und Medium stattfindet. Eine Phosphatresorption wurde nur in Anwesenheit von Glucose und bei 25° gefunden. Analoge Ergebnisse erhielten Lawrence, Erf und Tuttle⁵; sie stellten außerdem fest, daß die Aufnahme von P^{32} durch Natriumfluorid gehemmt wird.

Eine sehr gründliche Untersuchung über das Problem verdanken wir Mullins⁶, welcher Versuche über die Phosphatresorption der Hefezellen bei verschiedenem Sauerstoffdruck, verschiedener Temperatur und verschiedenem Zusatz von Kohlehydraten durchführte. Dabei wurde festgestellt, daß weder das Wachstum der Hefe, noch der Sauerstoffdruck einen wesentlichen Einfluß auf die Phosphataufnahme haben;

⁵ J. appl. Physics 12, 333 (1941).

⁶ Biologic. Bull. 83, 326 (1942).

hingegen fand sich eine starke Abhängigkeit vom Kohlehydratgehalt des Mediums und von der Versuchstemperatur. An dieser Stelle ist auch eine Arbeit von *Malm*⁷ zu erwähnen, welcher gleichartige Versuche mit nichtmarkiertem Phosphat durchführte. Er beobachtete, daß bei einer gewissen Mindestkonzentration an Phosphat dieses auch in an Nahrungsstoffen verarmte Hefezellen einzudringen imstande ist. *Malm* konnte auch feststellen, daß die Phosphatresorption bei pH 5,28 eine weitaus stärkere ist als bei pH 6,8. Im Rahmen unserer eingangs erwähnten früheren Untersuchung¹ haben wir die Ergebnisse von *Malm* zum größten Teil reproduzieren können. Später konnte *Malm* in einer anscheinend nicht publizierten Arbeit⁸ nachweisen, daß ruhende Hefezellen auch in Abwesenheit von Glucose in den ersten drei Stunden des Versuches radioaktives Phosphat resorbieren.

Eine bereits erwähnte Arbeit von *Hevesy* und *Zerahn*⁴ zeigt, daß auf einem radioaktiven Phosphor enthaltenden Medium gewachsene und daher radioaktiven Phosphor enthaltende Hefe diesen unter aeroben Bedingungen nur in sehr geringen Mengen abgibt, wenn sie gewaschen und dann einen Tag mit einer Nährlösung geschüttelt wird, welche keinen radioaktiven Phosphor enthält. Röntgenstrahlen haben kaum einen Einfluß auf die Phosphatabgabe der Hefe an die Nährlösung; hingegen sind ultraviolette Strahlen imstande, einen weitaus größeren Phosphataustritt aus der Zelle zu bewirken, als er in den Kontrollversuchen vorgefunden wird.

Alle bisher berichteten Befunde scheinen in die Richtung zu deuten, daß, wie schon *Lawrence* und Mitarbeiter⁵ annahmen, die Aufnahme von Orthophosphat mit der Intensität des Stoffwechsels und nicht mit dem Wachstum der Zellen proportional ist. Diese Ansicht wurde auch von unserer Seite¹ vertreten, und zwar entwickelten wir damals die Vorstellung, daß es der Phosphatbedarf der anaeroben Gärung sei, welcher für die Phosphatresorption hauptsächlich verantwortlich ist. In letzter Zeit haben nun *Nickerson* und *Mullins*⁹ sowie *Nickerson*¹⁰ bemerkenswerte Ansichten über die Zusammenhänge zwischen der Phosphataufnahme und verschiedenen Stoffwechselfunktionen der lebenden Zelle geäußert. Auf Grund paralleler Aktivierung der Phosphatresorption, der Umwandlung des Orthophosphats zu Metaphosphat (*Wieme*¹¹) und der Glucoseassimilation durch Riboflavin und ebenso übereinstimmender Hemmung derselben Vorgänge durch 2,4-Dinitro-

⁷ Naturwiss. 29, 318 (1941).

⁸ Zitiert nach *G. Hevesy*, Radioactive Indicators. New York: Interscience. 1948.

⁹ Nature (London) 161, 939 (1948).

¹⁰ Exper. 5, 202 (1949).

¹¹ Biochim. biophys. Acta 1, 234 (1947).

phenol und Natriumazid nimmt *Nickerson* an, daß zwischen diesen Stoffwechselvorgängen kausale Zusammenhänge bestehen¹⁰. Es wird sogar die Existenz einer 1 : 1-Beziehung zwischen Kohlehydratassimilation und Phosphatresorption postuliert⁹. Die Autoren halten im Anschluß an einen Gedanken von *Hevesy*¹² die Existenz eines Phosphorkomplexes bildenden Faktors an der Zelloberfläche wahrscheinlich.

Die von uns in dieser Mitteilung berichteten Ergebnisse bestätigen nun, zumindest qualitativ, unsere seinerzeit¹ mit einer anderen Methodik erhaltenen Resultate und erweitern sie in verschiedener Richtung. Es konnte festgestellt werden, daß sämtliche untersuchten Chinone in 10^{-3} molarer Konzentration in der ersten Stunde des Versuches entweder keine Beeinflussung oder eine Steigerung der Phosphatresorption verursachen, während nach 5 Stdn. mit allen Chinonen bei dieser Konzentration eine starke Hemmung der Phosphataufnahme festzustellen ist. 10^{-4} molare Chinonverdünnungen wirken fast immer sowohl nach 1 als auch nach 3 und 5 Stdn. aktivierend auf die Phosphatresorption, bei 10^{-5} molarer Konzentration sind Wirkungen kaum mehr feststellbar. Diese Beobachtungen konnten sowohl bei frischer als auch bei durch 18stündiges Schütteln mit destilliertem Wasser an Nährstoffen verarmter Hefe in Anwesenheit von Glucose im Medium gemacht werden.

Auch die geringe Phosphatresorption der verarmten Hefe in Abwesenheit von Glucose wird durch 10^{-4} molare Konzentrationen von Toluchinon und Naphthazarin — Versuche mit anderen Chinonen wurden nicht durchgeführt — gesteigert. Die Chinone haben weiters keinen Einfluß auf die Permeabilitätsverhältnisse der Hefezelle, soweit Phosphationen in Frage kommen. Auf radioaktivem Nährboden gewachsene Hefe, welche in einer mit Chinonen versetzten, keinen radioaktiven Phosphor enthaltenden Nährlösung geschüttelt wurde, gab ebenso wie Kontrollansätze ohne Chinone keine meßbaren Mengen an radioaktivem Phosphor ab.

Zur Erklärung all dieser Erscheinungen müssen diese mit den Ergebnissen unserer Versuche über den Einfluß der Chinone auf verschiedene Stoffwechselfunktionen der Hefe³ in Beziehung gebracht werden. Es wurde damals festgestellt, daß die Chinone in Konzentrationen zwischen 10^{-4} und 10^{-5} molar imstande sind, einerseits die Glykogenbildung und die Atmung der Hefe in einem beträchtlichen Ausmaße zu hemmen, andererseits aber die CO_2 -Ausbeute bei der alkoholischen Gärung und die Sterinbildung, wie auch teilweise die Gesamtlipoidproduktion der Hefezelle zu steigern. Wir wissen nun von der anaeroben Gärung, daß sie ein Prozeß ist, bei dem anorganisches Phosphat verbraucht wird und wir haben schon in unserer früheren Arbeit die Ansicht vertreten, daß die Chinone den Phosphatbedarf der Zelle und damit auch die Phosphat-

¹² Adv. Enzymol. 7, 111 (1947).

resorption dadurch steigern, daß sie einen Orthophosphat benötigenden Stoffwechselprozeß, wie z. B. die anaerobe Gärung, fördern, wobei die aktivierende Wirkung der Chinone auf die Gärung uns damals noch nicht bekannt war.

Es erscheint uns allerdings heute weniger wahrscheinlich, daß die Chinone eine direkte Wirkung auf einen Teilprozeß der Gärung, wie etwa eine Funktion als Wasserstoffacceptor, haben, da in diesem Falle neben einer Erhöhung der Menge an gebildetem Endprodukt auch eine Beschleunigung des Gärungsprozesses gerade im Anfangsstadium zu erwarten wäre, was wir aber nie beobachten konnten³.

Trotzdem bleiben wir bei der Meinung, daß die Wirkung der Chinone auf die Phosphatresorption mit ihren Effekten auf den Gärvorgang in einem direkten Zusammenhang steht. Der uns jetzt wahrscheinlicher erscheinende Mechanismus sollte darauf beruhen, daß die Hefezelle, die, wie gezeigt wurde³, unter dem Einfluß von Chinonen weniger Reservekohlehydrate (Glykogen) als in Kontrollversuchen bildet, einen Teil des sonst für diesen Zweck verwendeten Kohlehydrats anaerob vergärt, wodurch ein entsprechend höherer Phosphatbedarf verständlich wird.

Die Beobachtung, daß die Chinone in bestimmten Konzentrationen einerseits die Glykogenbildung hemmen und andererseits die Phosphatresorption fördern, steht nun im diametralen Gegensatz zu der Auffassung von *Nickerson* und *Mullins*⁹, daß zwischen Glucoseassimilation und Phosphatresorption eine 1:1-Beziehung besteht. Wir begehen dabei kaum einen Fehler, wenn wir den von den Autoren Glucoseassimilation genannten Prozeß, der in ihren Arbeiten auch manchmal als Glucosepolymerisation bezeichnet wird, weitgehend mit der von uns untersuchten Glykogenbildung gleichsetzen, da ja das Hefeglykogen zweifellos das wichtigste Produkt der Glucoseassimilation bzw. Glucosepolymerisation darstellt. Die gefundenen Parallelen zwischen Phosphatresorption und Glucosepolymerisation, was deren Beeinflussung durch drei verschiedene Wirkstoffe betrifft, scheint diese Autoren zu ihrer geschilderten Annahme veranlaßt zu haben; diese muß aber auf Grund unserer Befunde abgelehnt werden.

Die Beobachtung, daß Chinone in 10^{-3} molarer Konzentration in der ersten Stunde des Versuches die Resorption des radioaktiven Phosphats merklich fördern, nach 5 Stdn. aber ein starker Abfall der Phosphataufnahme im Vergleich mit den Kontrollversuchen zu beobachten ist, läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit so erklären, daß diese Konzentration, wie schon in früheren Arbeiten¹³ gezeigt wurde, letale Wirkun-

¹³ *O. Hoffmann-Ostenhof, P. Wertheimer und K. Gratzl, Exper.* **3**, 327 (1947). — *O. Hoffmann-Ostenhof und H. Fellner-Feldegg, Mh. Chem.* **80**, 648 (1949).

gen auf die Hefezellen ausüben, so daß während der Versuchsdauer alle oder eine große Anzahl der Hefezellen absterben und kein Phosphat mehr resorbieren.

Es bleibt uns hier noch die Besprechung der Effekte der anderen untersuchten Wirkstoffe: Jodessigsäure, Natriumarsenit, Stearyl-dimethylbenzylammoniumchlorid (als Vertreter der Invertseifen), Natriumfluorid, Riboflavin, Thiamin, Pantothensäure und Nicotinsäure. Hier ist vor allem hervorzuheben, daß Jodessigsäure, Natriumfluorid und die Invertseife, aber auch Riboflavin, Thiamin und Nicotinsäure eine bemerkenswerte und unseres Wissens noch nicht beschriebene Wirkung auf die Permeabilitätsverhältnisse der Hefezelle derart ausüben, daß sie einen Austausch zwischen der Zelle und dem umgebenden Medium ermöglichen, eine ähnliche Wirkung also, wie sie von der ultravioletten Strahlung berichtet wurde⁴. Die mit diesen Substanzen bei den Resorptionsversuchen gefundenen Ergebnisse sind also nicht ohne weiteres mit den mit den Chinonen erhaltenen zu vergleichen. Von den zuletzt genannten Wirkstoffen verhalten sich nur Natriumarsenit und Pantothensäure in dieser Hinsicht analog zu den Chinonen.

Riboflavin, Thiamin, Pantothensäure und Nicotinsäure bewirken im übrigen in einer Konzentration von 10 γ /ccm fast durchwegs eine beträchtliche Förderung der Phosphatresorption der Hefe im glucosehaltigen Medium; einzig die Versuchsansätze mit Nicotinsäure und frischer Hefe ergaben eine geringe Hemmung der Phosphataufnahme, was sich vielleicht auf die geschilderte Permeabilitätsstörung zurückführen läßt. Für Riboflavin ist der aktivierende Effekt auf die Phosphatresorption der Hefezelle bereits von *Nickerson* und *Mullins*⁹ beschrieben worden. Jodessigsäure, Natriumarsenit und die Invertseife haben hingegen die Fähigkeit, die Phosphatresorption auf glucosehaltigem Medium in allen Fällen zu hemmen; frische Hefe scheint allerdings imstande zu sein, Jodessigsäure in einer 10⁻⁴ molaren Konzentration innerhalb 5 Stdn. zu entgiften, da nach dieser Zeit kein Unterschied gegenüber den Kontrollversuchen mehr gefunden wird. Interessant ist auch die Beobachtung, daß Natriumfluorid in der ersten Stunde des Versuches die Phosphatresorption aktiviert; diese erscheint allerdings schon nach 3 Stdn. merklich und nach 5 Stdn. stark gehemmt.

Über den Wirkungsmechanismus der zuletzt geschilderten Effekte können zur Zeit nur Vermutungen aufgestellt werden. Von den vier zuletzt genannten Stoffen ist aber bekannt, daß sie imstande sind, die anaerobe Gärung zu hemmen. Auch hier erscheint uns ein Zusammenhang zwischen der Wirkung auf die Phosphatresorption und derjenigen auf die anaerobe Glucosedissimilation nicht unwahrscheinlich.

Die Beobachtung, daß Jodessigsäure, Natriumfluorid, die Invertseife und Natriumarsenit in Abwesenheit von Glucose sowohl bei frischer

als auch bei verarmter Hefe die Phosphatresorption steigern, läßt sich mit den bisher bekannten Tatsachen über diese Substanzen und ihre Wirkungen auf die Zelle nicht erklären. Es mag sein, daß die Restresorption des Phosphats in Abwesenheit von Glucose ein von der normalen Phosphatresorption grundsätzlich verschiedener Vorgang ist, der anderen Gesetzen folgt als diese.

In Anbetracht der Untersuchungen von *Nickerson* und *Mullins* mag es von Interesse sein, die Wirkung der zuletzt besprochenen Wirkstoffe auf die Phosphatresorption in Anwesenheit von Glucose mit ihren Effekten auf die Glykogenproduktion der Hefe zu vergleichen. Wie wir seinerzeit berichtet haben³, hemmen alle diese Substanzen die Reservekohlehydratbildung der Hefe in einem beträchtlichen Ausmaße; wir finden hier also genau dieselbe Parallele, welche *Nickerson* und *Mullins* bei Riboflavin, 2,4-Dinitrophenol und Natriumazid beobachtet haben, woraus sie dann ihre geschilderten Schlußfolgerungen gezogen haben. Unter den bis jetzt untersuchten Wirkstoffen zeigen einzig allein die Chinone keine derartigen Übereinstimmungen.

Es sei uns an dieser Stelle erlaubt, Frau Prof. Dr. *Berta Karlik* vom Radiuminstitut der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für die Überlassung des radioaktiven Phosphors, Frau *Lydia Sverak* für ihre Mithilfe bei den Versuchen, sowie Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

Zusammenfassung.

Es wurde die Wirkung verschiedener Chinone und anderer Wirkstoffe auf die Resorption von radioaktivem Phosphor durch frische und verarmte Hefe mit und ohne Glucosezusatz zum Medium untersucht. Es zeigte sich, daß fast sämtliche Chinone in 10^{-4} molarer Konzentration die Resorption des markierten Phosphats zu steigern imstande sind. Dies läßt sich unseres Erachtens nach mit einer bereits früher beobachteten Förderung der anaeroben Gärung durch dieselben Substanzen in Zusammenhang bringen. Die Tatsache, daß die Chinone einerseits die Phosphatresorption steigern, andererseits aber, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, die Bildung des Hefeglykogens hemmen, widerspricht einer kürzlich von *Nickerson* und *Mullins* geäußerten Anschauung, daß zwischen Phosphatresorption und Glucoseassimilation ein kausaler Zusammenhang bzw. sogar eine 1:1-Beziehung besteht.

Ein bemerkenswertes Ergebnis der Untersuchung ist auch die Beobachtung, daß Jodessigsäure, Natriumfluorid und Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid eine Rückwanderung des Phosphats aus der Zelle in das Medium verursachen, was in Kontrollversuchen ohne Wirk-

stoff, aber auch unter dem Einfluß von Chinonen und Natriumarsenit nicht der Fall ist. In der untersuchten Konzentration von 10 γ /ccm bewirken übrigens auch Riboflavin, Thiamin und Nicotinsäure dieselbe Permeabilitätsschädigung wie Jodessigsäure, Fluorid und die Invertseife.

Die letztgenannten Substanzen sowie Natriumarsenit haben auf die Phosphatresorption der Hefezelle auf glucosehaltigem Medium einen hemmenden Einfluß, wirken dagegen aktivierend auf die Phosphataufnahme verarmter Hefe im glucosfreien Medium. Riboflavin, Thiamin und Pantothensäure fördern auf glucosehaltigem Nährboden die Phosphatresorption beträchtlich.

Die zeitlichen Veränderungen der Bindungsfestigkeiten zwischen Adsorbens und Adsorptiv, erläutert an Sinterkörpern von verschiedenem Sinterungsgrad.

Von

G. F. Hüttig, H. Schreiner und R. Klein.

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Problemstellung.

Die älteren Adsorptionstheorien (z. B. *Langmuir* u. a.) ziehen lediglich die Möglichkeit in Betracht, daß bei gegebenem Adsorbens und Adsorptiv und bei konstanter Temperatur ($= t$) für eine bestimmte Menge ($= n$) des an der Oberfläche des Adsorbens festgehaltenen Adsorptivs nur ein einziger, eindeutig definierter Gleichgewichtsdruck ($= p$) bestehen kann. Bei einer solchen Sachlage müssen sich im p/n -Diagramm die gleichen Drucke einstellen, gleichgültig ob sie bei steigendem Gasdruck („im Aufbau“) als Adsorptionsisothermen oder bei sinkendem Gasdruck („im Abbau“) als Desorptionsisothermen zur Beobachtung gelangten. Aus dieser thermodynamischen Reversibilität ergibt sich dann auch unbedenklich die Anwendung der thermodynamischen Prinzipien. Ein derartiges Verhalten kann tatsächlich beobachtet werden, doch sind die Fälle mit diesem Verhalten verhältnismäßig selten.

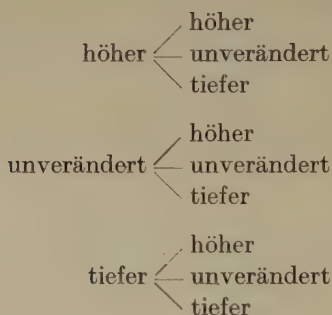
Es war *H. S. Taylor*, welcher darauf hinwies, daß in bestimmten Fällen eine gegebene Menge des an der Adsorbensoberfläche festgehaltenen Adsorptivs mit der Zeit eine *Verfestigung* der Bindung erleiden kann, was er als einen Übergang von der *van der Waalsschen* Bindung in eine chemische Bindung (= aktivierte Adsorption) beschreibt. Diese Erscheinung muß unter anderem auch dadurch zum Ausdruck kommen, daß in dem p (Abszisse)/ n (Ordinate)-Diagramm die Desorptionsiso-

therme höher zu liegen kommen muß (kleinere p -Werte bei gleichem n), als bei der zeitlich vorangehenden Adsorptionsisotherme.

Nun ist mit dem *Langmuir*schen und dem *H. S. Taylor*schen Adsorptionstypus die Zahl der beobachtbaren Adsorptionstypen keineswegs erschöpft. Es gibt auch Fälle, wo mit der Zeit eine *Lockerung* der Bindungsfestigkeit eintritt, also die Desorptionsisotherme *tiefer* als die zeitlich vorangehende Adsorptionsisotherme liegt. Nimmt man als weitere Charakteristik den Verlauf einer nach der Desorption neuerlich durchgeführten Aufbauisotherme (= „Readsorptionsisotherme“) an, so erweitert sich die Zahl der *denkbaren* Adsorptionstypen entsprechend dem folgenden Schema:

Lage der Desorptionsisotherme
(im Vergleich zur Adsorptions-
Isotherme).

Lage der Readsorptionsisotherme
(im Vergleich zur Desorptions-
isotherme).



wobei also eine „höhere“ Lage eine vergleichsweise Verfestigung (= f), eine „unveränderte“ Lage eine unveränderte (= u) und eine „tiefere“ Lage eine vergleichsweise Lockerung (= l) der Bindung zwischen den Molekülen des Adsorptivs und der Oberfläche des Adsorbens bedeutet.

Gelegentlich der Verfolgung des Sintervorganges von Pulvern durch Messungen der Adsorptionscharakteristik haben wir innerhalb eines sehr großen und wohl auch recht sorgfältigen Beobachtungsmaterials die Mehrzahl der oben als denkbar bezeichneten Typen auch tatsächlich realisiert gefunden, worüber im nachfolgenden berichtet wird.

2. Experimenteller Teil.

Als *Adsorptiv* wurde immer Methanoldampf verwendet. Das Ausgangsmaterial hierfür war ein acetonfreies Methanol von *Schering*, das für unsere Zwecke über Kupfersulfat getrocknet und zweimal fraktioniert destilliert wurde.

Die Ausgangsprodukte für die *Adsorbentien* waren: a) *Elektrolytkupfer* des Metallwerkes Plansee von sehr gleichmäßiger Kornbeschaffenheit und einem Korndurchmesser unterhalb $4 \cdot 10^{-3}$ cm. — b) Ein von dem Metall-

werk Plansee hergestelltes *Hametageisenpulver* von ziemlich gleichmäßiger Kornbeschaffenheit mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ cm. — c) *Korundpulver*, welches wir aus *Merckschem* Reinstaluminium durch Auflösen in Salzsäure p. A. und nachherigem Ausfällen mit doppelt destilliertem Ammoniak nach der Vorschrift von *W. Biltz* hergestellt haben; der Niederschlag wurde im Heißwassertrichter filtriert und dann allmählich auf 1100°C geglüht; anschließend wurde in einer Achatreischale gepulvert. Verwendung fand eine Siebfraction zwischen 6,0 und $8,8 \cdot 10^{-3}$ cm. — d) *Bariumsulfat*, welches durch Fällung von Bariumchlorid p. A. mit Schwefelsäure p. A., mit darauffolgender Filtration durch ein *Zsigmondy*-Filter und Erhitzen im Muffelofen bei 400°C hergestellt wurde. Verwendet wurde auch hier eine zwischen 6,0 und $8,8 \cdot 10^{-3}$ cm liegende Siebfraction.

Aus jedem dieser Ausgangspräparate wurde eine Reihe von Sinterkörpern hergestellt, deren einzelne Glieder sich durch die Höhe der Erhitzung unterschieden. Nach dem Auskühlen auf $20,0^\circ\text{C}$ wurden die Adsorptionsmessungen ausgeführt. Die Durchführung erfolgte so, daß ein Quarzkölbchen mit der Einwaage beschickt und hierauf bei 20°C unter Einhaltung eines Druckes von 10^{-3} Torr in der Dauer von 20 Min. entgast wurde. Unmittelbar anschließend erfolgten, ohne eine dazwischenliegende Berührung des Präparats mit der Luft, die Adsorptionsmessungen. Hierauf wurde wieder evakuiert und dann wurde unter Aufrechterhaltung des Vakuums das Präparat 1 Std. auf der ersten (niedrigsten) Erhitzungsstufe gehalten. Nach dem Abkühlen im Hochvakuum wurde die Serie der Adsorptionsmessungen fortgesetzt. — Gegenüber den bisherigen Gepflogenheiten ist diese Art des Verfahrens durch eine Identität des Vorerhitzungs- und Adsorptionsgefäßes, sowie durch die stets gleiche Einwaage für die ganze Versuchsreihe gekennzeichnet. Dies ist insofern ein Fortschritt, als die Präparate zwischen ihrer Herstellung und Untersuchung nicht dem Einfluß der Atmosphärien ausgesetzt sind und die zufälligen Verschiedenheiten innerhalb verschiedener Einwaagen ausgeschaltet sind.

Die Anordnung für die Adsorptionsmessungen war grundsätzlich die gleiche, wie sie schon früher¹ beschrieben wurde. Als Druckmesser wurde hier ein schräges *Huyghensches* Manometer mit einer Meßgenauigkeit von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr verwendet.

Während der Sinterung wurde immer die freiwillige Fremdgasabgabe des Adsorbens gegen das Vakuum gemessen. Diese beträgt im Bereich bis $\alpha = 0,34$ das 10fache bis $\alpha = 0,51$ das 13fache und bis $\alpha = 0,60$ das 23fache der jeweils adsorbierten Menge.

3. Die Ergebnisse

sind in konzentrierter Form in den Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben, wobei sich die Tabelle 1 auf die Ergebnisse mit Kupfer, die Tabelle 2 auf diejenigen mit Eisen, die Tabelle 3 auf Korund ($= \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und die Tabelle 4 auf Bariumsulfat bezieht. Die Anordnung ist in allen Tabellen die gleiche, indem der obere Teil die Daten für die Adsorptionsisotherme und der mittlere Teil diejenigen für die Desorptionsisotherme bringt, während sich der unterste Teil auf die Isotherme der Readsorption bezieht. Der Verlauf einer jeden Kurve wurde durch 8 bis 10 einzelne Bestimmungen (Punkte) festgelegt. Durch Interpolation innerhalb dieser Kurven sind die in den Tabellen auf-

¹ Vgl. z. B. *G. F. Hüttig* und *G. Pietzka*, Mh. Chem. **78**, 185 (1948).

Tabelle 1.

Cu/CH ₃ OH						
	p in Torr	Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)				
		0,216	0,275	0,350	0,364	0,570
Adsorption	2	0,097	0,126	0,149	0,165	0,057
	4	0,125	0,152	0,172	0,183	0,072
	6	0,142	0,169	0,184	0,192	0,081
	8	0,153	0,181	0,194	0,197	0,087
	10	0,160	0,192	0,198	0,200	0,091
	12	0,165	0,203	0,200	0,202	0,092
Desorption	12	0,166	0,207	0,200	0,202	0,092
	10	0,162	0,202	0,198	0,200	0,091
	8	0,156	0,196	0,195	0,197	0,088
	6	0,148	0,188	0,188	0,192	0,084
	4	0,136	0,178	0,176	0,183	0,078
	2	0,116	0,163	0,162	0,165	0,068
Readsorption	2	0,106	0,158	0,162	0,156	0,068
	4	0,121	0,174	0,176	0,168	0,078
	6	0,131	0,181	0,188	0,177	0,084
	8	0,139	0,184	0,195	0,183	0,088
	10	0,143	0,186	0,198	0,186	0,091
	12	0,152	0,187	0,200	0,188	0,092

Tabelle 3.

α -Al ₂ O ₃ /CH ₃ OH							
	p in Torr	Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)					
		0,126	0,204	0,290	0,376	0,464	0,594
Adsorption	2	4,70	7,70	8,20	9,00	9,10	7,00
	4	5,70	8,30	8,80	9,40	9,60	7,10
	6	6,30	8,60	9,30	9,80	9,90	7,20
	8	6,60	8,90	9,50	10,00	10,10	7,20
	10	6,90	9,00	9,70	10,20	10,20	7,30
	12	7,10	9,10	9,90	10,20	10,30	7,40
Desorption	12	7,10	9,10	9,90	10,20	10,30	7,40
	10	6,70	9,10	9,80	10,20	10,20	7,30
	8	6,30	9,10	9,60	10,00	10,10	7,20
	6	5,80	9,00	9,50	9,90	10,00	7,20
	4	5,20	8,80	9,40	9,80	10,00	7,10
	2	4,50	8,40	9,20	9,50	9,80	7,00
Readsorption	2	4,50	8,40	9,20	9,50	9,80	7,00
	4	5,20	8,80	9,20	9,80	10,00	7,10
	6	5,60	9,00	9,40	9,90	10,00	7,20
	8	6,00	9,10	9,50	10,00	10,10	7,20
	10	6,30	9,20	9,60	10,20	10,20	7,30
	12	6,40	9,60	9,80	10,20	10,30	7,40

Tabelle 2.

Fe/CH ₃ OH						
	p in Torr	Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)				
		0,160	0,234	0,314	0,396	0,48*
Adsorption	2	0,0640	0,0130	0,0190	0,0130	0,032
	4	0,0795	0,0275	0,0330	0,0275	0,033
	6	0,0890	0,0355	0,0415	0,0355	0,042
	8	0,0950	0,0405	0,0470	0,0415	0,046
	10	0,1005	0,0435	0,0520	0,0460	0,050
	12	0,1045	0,0455	0,0560	0,0500	0,053
Desorption	12	0,1055	0,0470	0,0585	0,0515	0,054
	10	0,1030	0,0460	0,0580	0,0500	0,053
	8	0,1000	0,0460	0,0560	0,0480	0,052
	6	0,0950	0,0460	0,0540	0,0450	0,049
	4	0,0885	0,0455	0,0515	0,0410	0,045
	2	0,0770	0,0450	0,0475	0,0355	0,040
Readsorption	2	0,0770	0,0450	0,0475	0,0355	0,040
	4	0,0845	0,0455	0,0515	0,0410	0,045
	6	0,0890	0,0460	0,0540	0,0450	0,049
	8	0,0930	0,0460	0,0560	0,0480	0,052
	10	0,0965	0,0460	0,0580	0,0500	0,053
	12	0,0990	0,0470	0,0585	0,0515	0,054

Tabelle 4.

BaSO ₄ /CH ₃ OH						
	p in Torr	Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)				
		0,181	0,279	0,335	0,448	0,537
Adsorption	2	0,475	0,390	0,520	0,720	0,730
	4	0,490	0,405	0,545	0,745	0,745
	6	0,500	0,410	0,560	0,765	0,755
	8	0,500	0,410	0,570	0,780	0,760
	10	0,500	0,410	0,580	0,785	0,760
	12	0,500	0,415	0,580	0,790	0,765
Desorption	12	0,445	0,415	0,580	0,790	0,765
	10	0,395	0,410	0,580	0,785	0,760
	8	0,385	0,410	0,570	0,780	0,760
	6	0,365	0,410	0,560	0,765	0,755
	4	0,330	0,410	0,545	0,745	0,745
	2	0,285	0,410	0,520	0,720	0,730
Readsorption	2	0,285	0,410	0,520	0,720	0,730
	4	0,330	0,410	0,545	0,745	0,745
	6	0,350	0,410	0,560	0,765	0,755
	8	0,360	0,410	0,570	0,780	0,760
	10	0,360	0,410	0,580	0,785	0,760
	12	0,360	0,415	0,580	0,790	0,765

genommenen p -Werte, bzw. die in den letzten 5 Kolonnen (in Tabelle 3 in den letzten 6 Kolonnen) verzeichneten n -Werte erhalten worden. Hierbei bedeutet n die Anzahl Millimole CH_3OH , welche von 1 Mol des Adsorbens adsorbiert sind. An der Spitze jeder dieser Kolonnen ist die Temperatur der Vorerhitzung (Sinterung) in α -Werten, das heißt in Bruchteilen der absoluten Schmelztemperatur $= T_s$ angegeben. Es ergibt sich also für das betreffende Präparat die Temperatur der höchsten Vorerhitzung $= t^\circ\text{C} = \alpha T_s - 273$. Hierbei wurde gesetzt für Kupfer $T_s = 1356^\circ\text{K}$, für Eisen $T_s = 1803^\circ\text{K}$, für Korund $T_s = 2323^\circ\text{K}$ und für Bariumsulfat $T_s = 1853^\circ\text{K}$.

4. Auswertung.

Unter den 21 verschiedenen Präparaten, deren adsorptive Eigenschaften untersucht wurden, befinden sich solche, bei denen im Verlaufe der Zeit eine Verfestigung der adsorptiven Bindung (Desorptionsisotherme

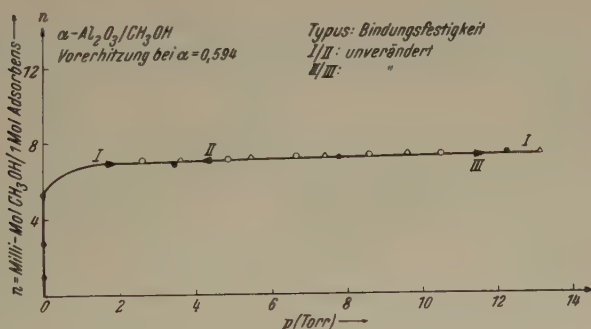


Abb. 1.

liegt oberhalb der Adsorptionsisotherme), solche, bei denen die Bindungsfestigkeit unverändert bleibt (Desorptions- und Adsorptionsisotherme sind identisch), und solche, bei denen eine Lockerung der Bindungsfestigkeit beobachtet wird (Desorptionsisotherme liegt unterhalb der Adsorptionsisotherme). Beispiele für die Veränderungen der *ersten* Art sind das auf $\alpha = 0,480$ vorerhitzte Fe (Abb. 3), ferner das auf $\alpha = 0,204$ vorerhitzte Al_2O_3 (Abb. 4) und das auf $\alpha = 0,160$ vorerhitzte Fe (Abb. 5). Beispiele für Veränderungen der *zweiten* Art sind das auf $\alpha = 0,594$ vorerhitzte Al_2O_3 (Abb. 1) und das auf $\alpha = 0,364$ vorerhitzte Cu (Abb. 2). Ein Beispiel für Veränderungen der *dritten* Art ist das auf $\alpha = 0,181$ vorerhitzte BaSO_4 .

In den Abb. 1 bis 6 sind (in Übereinstimmung mit den entsprechenden Angaben der Tabellen 1 bis 4) die Isothermen in der üblichen Weise in das p/n -Koordinatensystem eingetragen. Hierbei ist immer die Isotherme der Adsorption mit I, diejenige der Desorption mit II und diejenige der Readsorption mit III bezeichnet.

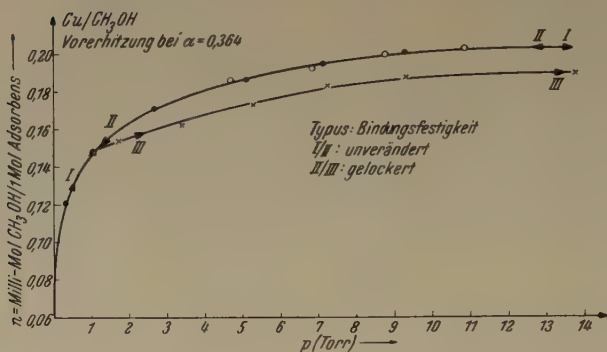


Abb. 2.

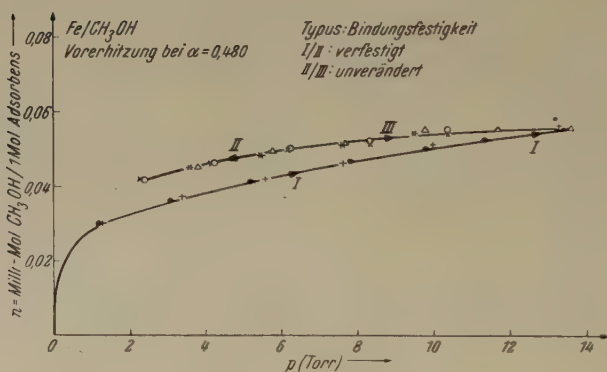


Abb. 3.

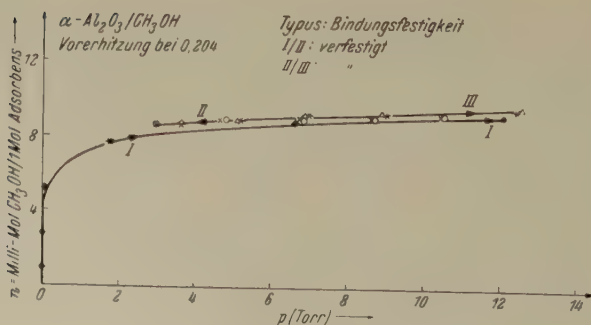


Abb. 4.

Erweitert man die Betrachtung auf das vorangehend in dem Abschnitt „Problemstellung“ aufgezeichnete Schema und bezeichnet man mit f die Verfestigung, mit u die Unverändertheit und mit l die Auf-

lockerung und fügt man den Veränderungen von der Adsorptionsisotherme zur Desorptionsisotherme die Indizes 1 und den Veränderungen von der Desorptionsisotherme zu der Readsorptionsisotherme die Indizes 2 hinzu, so finden sich unter den 9 denkbaren Fällen die folgenden verwirk-

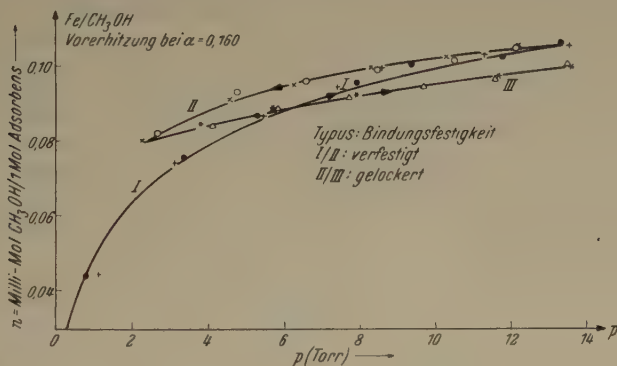


Abb. 5.

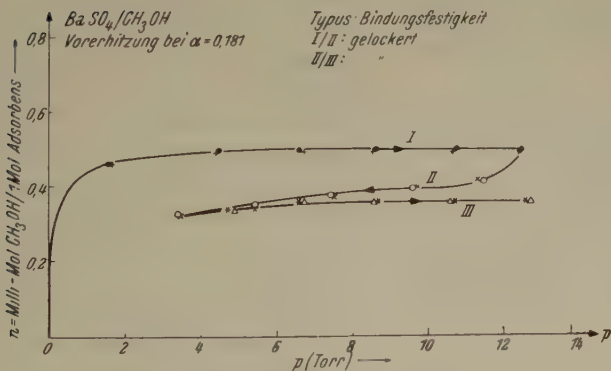


Abb. 6.

licht vor: $f_1 f_2$ (Abb. 4), $f_1 u_2$ (Abb. 3), $f_1 f_2$ (Abb. 5), $u_1 u_2$ (Abb. 1), $u_1 l_2$ (Abb. 2) und $l_1 l_2$ (Abb. 6). — Bisher nicht realisiert wurden die Typen $u_1 f_2$, $l_1 f_2$ und $l_1 u_2$.

Für die Aufstellung einer modellmäßigen Deutung dieser verschiedenen Adsorptionstypen dürfte es nützlich sein, diejenigen Erfahrungen und Gesetzmäßigkeiten heranzuziehen, welche bezüglich des Sinterungsverlaufes bekannt sind. Nach G. F. Hüttig² läßt sich der Verlauf einer

² Vgl. z. B. G. F. Hüttig in dem Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 421 bis 423. Wien: Springer-Verlag. 1943.

Sinterung in die folgenden sechs durch einen verschiedenartigen Mechanismus gekennzeichneten Perioden einteilen, wobei das nachfolgend für jede Periode angegebene Intervall dasjenige Temperaturgebiet angibt, in welchem der betreffende Mechanismus vorherrschend ist: a) Unterhalb $\alpha = 0,23$: zunehmender Abdeckungseffekt als Folge von Adhäsionskräften. — b) Etwa von $\alpha = 0,23$ bis $0,36$: Aktivierungen infolge Oberflächendiffusionen. — c) Etwa von $\alpha = 0,33$ bis $0,45$: Desaktivierung infolge Beendigung der Molekülumgruppierung in der Oberfläche. — d) Etwa von $\alpha = 0,37$ bis $0,53$: Aktivierungen infolge der Molekülumgruppierungen im Kristallinneren. — e) Etwa von $\alpha = 0,48$ bis $0,8$

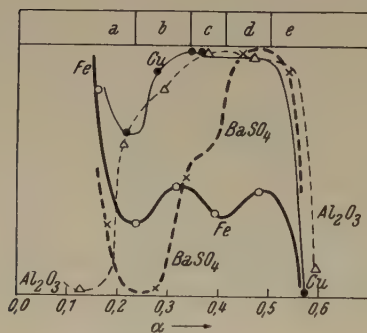


Abb. 7.

und höher: Desaktivierung infolge Gitterdiffusion und Verkleinerung der Oberfläche infolge Sammelkristallisation. — f) Oberhalb $\alpha = 0,8$: allenfalls neuerliche Aktivierungen als Vorbereitung des Schmelzvorganges.

Wenn auch die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie in der Erklärung der etwa oberhalb $\alpha = 0,5$ stattfindenden Vorgänge auf eine größere Mannigfaltigkeit der Geschehensmöglichkeit hindeuten, so kann man doch unter Zurückziehung auf die reine Phänomenologie fest-

halten, daß die Perioden a, c und e eine Desaktivierung (das heißt eine Verminderung der Energie der Gesamtoberfläche) und die Perioden b und d eine Aktivierung (das heißt eine Vergrößerung der gesamten Oberflächenenergie) bedeuten werden.

Daß eine solche Periodeneinteilung auch in dem in den Tabellen I bis 4 niedergelegten Beobachtungsmaterial zum Ausdruck kommt, zeigt die Abb. 7. Dasselbst ist auf der Abszissenachse die Sintertemperatur in der α -Zählung aufgetragen. Die Länge der Ordinate ist bei ein und demselben Stoff proportional der von einem Mol Adsorbens adsorbierten Menge Methanol (= n), welche bei der Adsorptionsisotherme unter einem Druck von $p = 10$ mm beobachtet wurde. Im Interesse eines anschaulicheren Vergleiches sind für die verschiedenen Stoffe die größten Unterschiede, welche die n -Werte im Verlaufe einer Erhitzung von etwa $\alpha = 0,15$ bis $\alpha = 0,55$ erleiden, durch die gleiche Ordinatenlänge abgebildet. Der Kopf der Abb. 7 ist durch die vorhin behandelte Periodeneinteilung bezeichnet. Man sieht, daß auch das vorliegende Beobachtungsmaterial sehr wohl im Einklang mit diesem Einteilungsprinzip steht und daß insbesondere die Erhitzungsgebiete a und e (= „Desaktivierungsperioden“) mit einem starken Absinken des Adsorptionsvermögens ver-

knüpft sind. Wohingegen von dem Beginn der Periode b bis zur Beendigung der Periode d ein starkes (etwa in der Mitte unterbrochenes oder verzögertes) Ansteigen des Adsorptionsvermögens beobachtet wird.

Tabelle 5.

Temperaturgebiete (α = Zählung) der Sinterperioden	Cu		Fe		Al ₂ O ₃		BaSO ₄	
	α	Typ	α	Typ	α	Typ	α	Typ
a) bis 0,23	0,216	$f_1 l_2$	0,160	$f_1 l_2$	0,126 0,204	$l_1 l_2$ $f_1 f_2$	0,181	$l_1 l_2$
b) 0,23 bis 0,34	0,275	$f_1 l_2$	0,234 0,314	$f_1 u_2$ $f_1 u_2$	0,290	$f_1 u_2$	0,279 0,335	$u_1 u_2$ $u_1 u_2$
c) 0,34 bis 0,41	0,350 0,364	$f_1 u_2$ $u_1 l_2$	0,396	$f_1 u_2$	0,376	$f_1 u_2$		
d) 0,41 bis 0,50			0,480	$f_1 u_2$	0,464	$f_1 u_2$	0,448	$u_1 u_2$
e) 0,50 bis 0,80	0,570	$f_1 u_2$			0,594	$f_1 u_2$	0,537	$u_1 u_2$

In der Tabelle 5 ist in der ersten Kolonne eine ungefähre Einteilung des gesamten Sinterverlaufes in die einzelnen, durch verschiedene Sintermechanismen gekennzeichneten Abschnitte vorgenommen und die ungefähre Begrenzung der Temperaturgebiete, in welchem der betreffende Mechanismus dominiert, in der α -Zählung vermerkt. Die darauffolgenden Kolonnen bringen für die vier untersuchten Stoffe die Abweichungen der Desorptions- von den ersten Adsorptionsisothermen sowie die Abweichungen der Readsorptions- von den Desorptionsisothermen für die auf verschiedenen Temperaturen vorerhitzten Präparate durch die vorhin vereinbarten Symbole zum Ausdruck.

Betrachten wir zunächst nur die Verschiedenheiten der Desorptionsisotherme von derjenigen der Adsorptionsisotherme. Hier fällt es auf, daß bei dem BaSO₄ (abgesehen von dem niedrigst vorerhitzten Präparat) diese beiden Isothermen identisch sind, wohingegen bei dem Cu (mit Ausnahme des vierten Punktes), dem Fe und dem Al₂O₃ (mit Ausnahme des ersten Punktes) mit der Zeit immer eine Verfestigung der adsorptiven Bindung eintritt. Im Sinne von *H. S. Taylor* läßt sich dieses Verhalten auch so beschreiben, daß in allen Fällen die Adsorption zunächst durch *van der Waalssche* Kräfte erfolgt; während aber bei dem BaSO₄ dadurch bereits der Endzustand erreicht wird, verfestigt sich bei dem Cu, Fe und Al₂O₃ allmählich diese Bindung durch Übergang in eine echte chemische Bindung. Dieser Sachverhalt steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß Cu, Fe und Al₂O₃ für die Umwandlung von Alkoholen gute Katalysatoren sind, indem Cu und Fe eine Dehydrierung, Al₂O₃ eine Dehydratisierung begünstigen, wohingegen irgendwelche katalytische Wirkungen des BaSO₄ auf Alkohole bis jetzt kaum bekannt sind.

Besonderes Interesse beanspruchen die Fälle, bei denen mit der Zeit eine Lockerung der adsorptiven Bindung festgestellt wurde, also so wie es bei den niedrigst vorerhitzten Präparaten des Al_2O_3 und BaSO_4 zur Beobachtung gelangte. Ein solches Verhalten ist thermodynamisch nur vorstellbar, wenn die Adsorbensoberfläche unter der adsorbierten Molekülschicht irreversibel altert und die so gealterte Oberfläche (etwa infolge der stärkeren Absättigung der Oberflächenatome untereinander) gegenüber dem Adsorptiv eine geringere Bindungsfähigkeit oder allgemein ein geringeres Adsorptionsvermögen aufweist. Im Einklang mit diesem Vorstellungskreis steht die Tatsache, daß diese Art von Änderungen nur bei den jüngsten, an der Spitze des Sinterablaufes stehenden, also an freier Energie reichsten Präparaten beobachtet wird. Es kann hingegen nicht erwartet werden, daß dieser Typus l_1 an Oberflächen, welche sich mit der Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, auftreten kann.

Betrachten wir zuletzt noch die Verschiedenheiten der Readsorptionskurve gegenüber der Desorptionskurve (und allenfalls auch gegenüber der ersten Adsorptionskurve). Auf diesem Wege müssen wir zu Aussagen gelangen über die Oberflächenveränderungen, welche durch den Vorgang der Adsorption und nachfolgende Desorption bewirkt wurde. Hierbei können die an dem BaSO_4 erhaltenen Resultate (etwa mit Ausnahme des ersten Punktes) unberücksichtigt bleiben, da hier keine Veränderungen festgestellt wurden. Die Adsorption und nachfolgende Desorption von CH_3OH -Dampf an einem nicht allzu niedrig vorerhitzten BaSO_4 -Pulver hinterläßt keine nachweisbaren Oberflächenveränderungen.

Wesentlich anders ist es bei dem beim Fe und Al_2O_3 dominierenden und auch bei dem Cu vorkommenden Typus $f_1 u_2$. Hier ist ein Sachverhalt manifestiert, demzufolge durch die Adsorption und nachfolgende Desorption ein solcher veränderter (selektiv aktivierter) Oberflächenzustand hinterlassen wird, daß eine neuerliche Adsorption unter raschster Durchschreitung des *van der Waalsschen* Bindungszustandes praktisch *sofort* wieder in den verfestigten Zustand der chemischen Bindung übergeht. Möglicherweise ist ein wenn auch vielleicht nur kleiner Anteil des bei der Desorption noch auf der Oberfläche verbliebenen Adsorptivs hierbei wesentlich. Diese Erscheinung steht in naher Beziehung zu den als „Erinnerungsvermögen der festen Materie“ (Hüttig, loc. cit., S. 518, 520) und als „Weichensteller-Effekt“ (Hüttig, loc. cit., S. 562ff., 228) bekannten Prinzipien.

Der Typus $f_1 l_2$ wird dann beobachtet, wenn die bei dem vorangehend beschriebenen Typus resultierende Oberflächenaktivierung wieder den Weg in der Richtung zum ursprünglichen Zustand angetreten hat (Alterung), bevor die Readsorption durchgeführt wurde.

Einwirkungsprodukte von Vinyl-acetylen-magnesiumsalz auf β -Jonon und das Vinylhomologe C_{18} -Keton.

Von

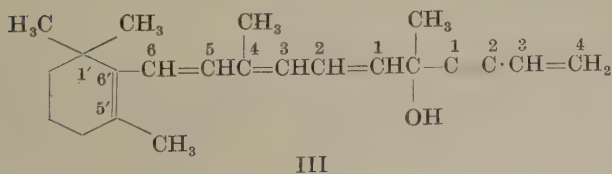
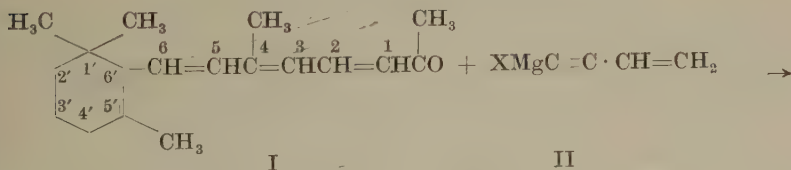
P. Karrer und P. Schneider.

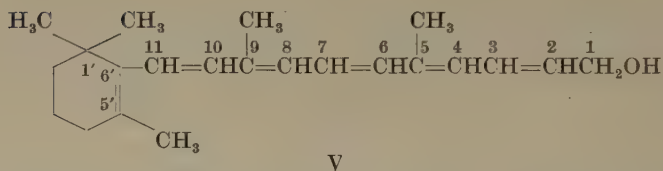
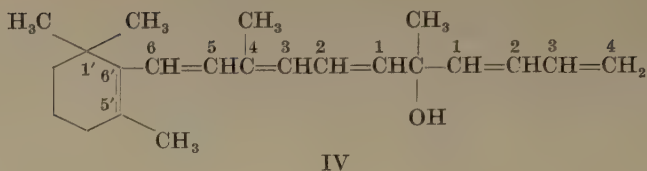
Aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich.

Mit 1 Abbildung.

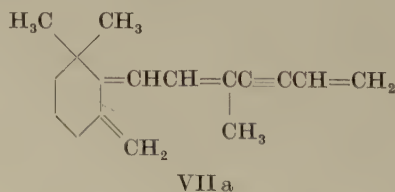
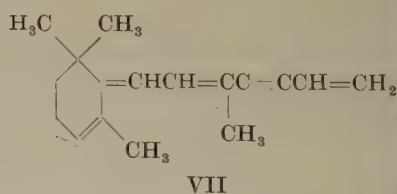
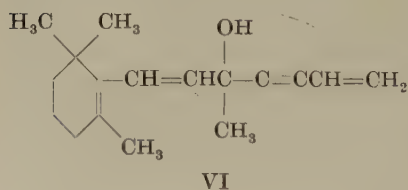
(Eingelangt am 29. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Der vorliegenden Untersuchung lag die Absicht zugrunde, aus dem [4-Methyl-6-(1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-5'-yl-6')-hexatrien-(1,3,5)-yl]-methylketon I (bezeichnet in der Folge als C_{18} -Keton) durch Einwirkung von Vinyl-acetylen-magnesiumsalz (II) das {Buten-(3)-in-(1)-yl-(1)}-{4-methyl-6-[1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-hexatrien-(1,3,5)-yl-(1)}-methyl-carbinol III darzustellen, dieses zum {Butadien-yl-(1)}-{4-methyl-6-[1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-hexatrien-(1,3,5)-yl-(1)}-methyl-carbinol IV zu reduzieren und letzteres in das Homologe des Vitamins A (V), das 5,9-Dimethyl-11-[1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-undecapentaen-(2,4,6,8,10)-ol-(1) umzulagern:





Die Einwirkung von Vinylacetylen-magnesiumsalz auf β -Jonon hatten früher *Zalkind*, *Zonis* und *Blochin*¹ untersucht. Wir haben diese Reaktion zunächst wiederholt und können bestätigen, daß sie in der ersten Phase normal verläuft und zu einem Carbinol der Formel VI führt, das schon bei der Behandlung mit *Girard*-Reagens unter Wasserabspaltung teilweise in einen Kohlenwasserstoff überging. Diese Anhydrierung wurde durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure vervollständigt. Der analysenrein gewonnene Kohlenwasserstoff dürfte der Formel VII oder VIIa entsprechen:



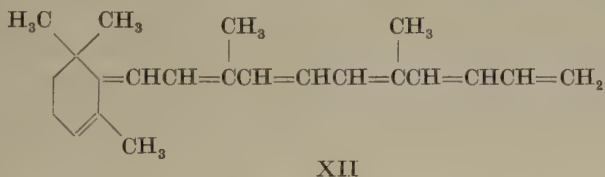
Das Carbinol III erhielten wir aus dem C_{18} -Keton und Vinylacetylen-magnesiumsalz in guter Ausbeute als viskoses Öl. Es zeigt in alkoholischer Lösung Absorptionsmaxima bei 290 und 224 $m\mu$. Durch partielle Reduktion mit Wasserstoff und Palladium-Kohle-Katalysator wurde es in ein Dihydroderivat IV übergeführt, das sich im Absorptionsspektrum von III kaum unterschied. Durch Ozonabbau von IV erhielt

¹ C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **2**, 57 (1935).

man in guter Ausbeute Geronsäure (als Semicarbazon isoliert), wie dies Formel IV verlangt (aus 1,7 g 100 mg Geronsäure-semicarbazon).

Die letzte Stufe der Reaktion, die Umlagerung von IV in V ließ sich indessen nicht in gewünschter Weise verwirklichen. Wir versuchten, die Umlagerung durch Behandlung von IV mit Phosphoroxychlorid in Toluol bei verschiedenen Temperaturen, mit *Girard*-Reagens P in Eisessig, mit Jod in Petroläther, mit Phosphoroxychlorid in Chloroform bei -70° usw. durchzuführen. In allen Fällen entstanden Mischungen von Reaktionsprodukten, die wir durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zu trennen suchten. Hauptprodukt der Reaktion war ein Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30}$ (VIII), der bei $377\text{ m}\mu$ ein Absorptionsmaximum aufwies (alkoholische Lösung); eine andere Fraktion (IX), die unter VIII lag, hatte ebenfalls Kohlenwasserstoffcharakter (Absorptionsmaximum $372\text{ m}\mu$), während aus der obersten Zone des Chromatogramms (X) und aus dem Durchlauf (XI) Substanzen isoliert wurden, deren Analyse einen gewissen Sauerstoffgehalt anzeigte, so daß insbesondere in der höchstgelegenen Fraktion bestimmte Mengen des Alkohols V enthalten sein können.

Die chemische Natur der Kohlenwasserstoffe VIII und IX konnten wir bisher nicht aufklären; sie gaben beim Abbau mit Ozon keine sicher nachweisbare Menge Geronsäure, dagegen α,α -Dimethylglutarsäure. Die Frage muß zunächst offen bleiben, ob sich durch die Wasserabspaltung aus dem Carbinol IV ein neuer Ring gebildet hat oder ob ein Kohlenwasserstoff der Formel XII oder ähnlicher Struktur gebildet wurde.



Insbesondere die Fraktionen X und XI besitzen nach Versuchen von Herrn Prof. *H. von Euler* schwache Vitamin-A-Wirkung (wirksame Tagesdosis zirka 100 γ). Es ist möglich, daß diese Vitamin-A-Wirkung von einer Beimengung des Homologen des Vitamins A (V) herrührt.

Experimenteller Teil.

I. Umsatz von Vinylacetylen mit β -Jonon.

Wir haben zu diesem Zwecke eine Apparatur zusammengestellt (Abb. 1), die wir im folgenden beschreiben.

Vinylacetylenmagnesiumbromid stellten wir her, indem wir das hierzu nötige C_2H_5MgBr in einer separaten Apparatur bereiteten, die ätherische Lösung durch eine Glasfilternutsche G_3 in die abgebildete Apparatur filtrierten und nun unter Rühren die benötigte Menge (das heißt zirka 1 Mol Überschuß)

vorher getrockneten und verflüssigten Vinylacetylen bei Zimmertemperatur zur ätherischen Äthylmagnesiumbromidlösung perlen ließen. Die Apparatur, welche den Versuchen vorgängig stets auf Dichtigkeit geprüft wurde, besitzt einen mit fester Kohlensäure und Aceton gekühlten Tieftemperaturkühler *K*, an welchen ein Gasometer *G* angeschlossen ist, um das bei der Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit Vinylacetylen entstehende Äthan als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und Vollständigkeit der Reaktion aufzufangen.

Nachdem das Vinylacetylen eingeleitet worden war, hielten wir das Reaktionsgemisch noch 1 bis 2 Stunden mit warmem Wasser im Sieden, vertauschten dann den Tiefkühler mit einem gewöhnlichen Rückflußkühler und hielten die Lösung während weiteren 30 Min. im Sieden, wobei über-

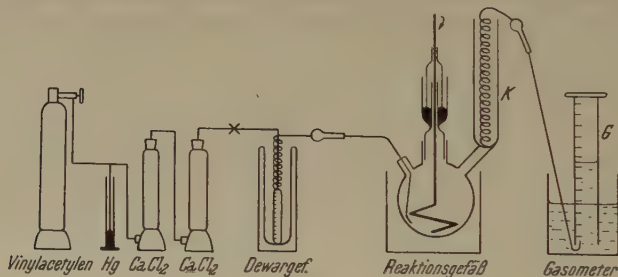


Abb. 1.

schüssiges Vinylacetylen entweichen konnte. Nun wurde die Lösung mit Eis gekühlt und während des Zutropfens des Ketons immerfort gerührt, nach Zugabe des Ketons zur Vervollständigung der Reaktion noch erhitzt. Die Zersetzung der Organo-magnesiumverbindung erfolgte mit gesättigter Ammonchloridlösung, wobei sich zwei Schichten bildeten, die wir trennten. Die wäßrige Phase wurde nochmals mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Lösungen haben wir mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und unter partiellem Vakuum und Stickstoff vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein viskoses, zitronengelbes Öl.

Diese Arbeitsweise lieferte aus Ausbeuten von über 90% an Butenimagnesiumbromid und von über 80% an {Buten-(3)-in-(1)-yl-(1)}-{2-[1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-äthen-(1)-yl-(1)}-methyl-carbinol (in Rohzustand).

Eine Lösung des Carbinols in Chloroform gab mit Antimontrichlorid eine weinrot-violette Farbreaktion. Im Spektroskop erkannte man zwei Banden bei $492\text{ m}\mu$ und $582\text{ m}\mu$.

a) *Reinigung mit Girard-Reagens P*. 3,8 g des Carbinols VI wurden mit 3 g Girard-Reagens P und 60 ccm abs. Alkohol unter Stickstoff 1 Std. am Rückfluß erhitzt, die Lösung nach dem Abkühlen auf Eiswasser gegossen. Nun extrahierte man mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal im Hochvakuum fraktioniert destilliert, wobei man eine Fraktion erhielt, die unter $0,002\text{ mm}$ zwischen 88 bis 92° überging.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 83,55, H 9,90. (244,36). Gef. C 85,80, H 9,74.

$\epsilon_{\text{max}} = 14850$ bei $329\text{ m}\mu$ (Alkohol).

Die Analysenresultate zeigen, daß aus dem in der beschriebenen Weise

gereinigten Produkt bereits partiell Wasser abgespalten worden ist. Es wurde deshalb versucht, durch Nachbehandlung mit der gleichen Menge wasserfreier Oxalsäure im Vakuum bei 112° die Anhydrisierung zum Kohlenwasserstoff zu vervollständigen. Das mit Oxalsäure behandelte Produkt extrahierten wir mit Petroläther, wuschen die Lösung neutral, trockneten sie in üblicher Weise, befreiten vom Lösungsmittel und destillierten das zurückbleibende Öl im Hochvakuum. Da das Destillat noch uneinheitlich war, reinigten wir es durch Adsorption an einer kurzen Säule Aluminiumoxyd. Das Eluat wurde erneut im Hochvakuum bei 0,002 mm Hg fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 84 bis 86° überdestillierte. Das Destillat ist ein lichtbrechendes, leicht gelbliches, viskoses Öl.

$C_{17}H_{22}$. Ber. C 90,25, H 9,75. (226,34). Gef. C 89,84, H 9,70.

$\epsilon_{\max}$ 27 400 bei 330 $m\mu$,
13 500 bei 250 $m\mu$.

b) *Reinigung durch mehrmalige fraktionierte Hochvakuumdestillation.* Nach 4maliger Hochvakuumdestillation des Rohproduktes unter 0,001 mm Druck erhielten wir ein viskoses, hellgelbes Öl, das im Kugelrohr zwischen 88 bis 91° übergang und folgende Analysenwerte zeigte:

$C_{17}H_{24}O$. Ber. C 83,55, H 9,90. (244,36). Gef. C 83,36, H 9,73.

$\epsilon_{\max} = 18\,250$ bei 226 $m\mu$ (in Alkohol).

Lagebestimmung der Hydroxylgruppe.

a) *Ozonisation*^{2, 3}. Wir lösten 3 g Carbinol VI in 30 ccm gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff und leiteten durch diese Lösung unter Kühlung einen ozonhaltigen Sauerstoffstrom. Nach 6 Stdn. war der Tetrachlorkohlenstoff ausgeblasen. Wir lösten die klebrige Masse in absolutem Chlороform auf und ozonisierten weitere $8\frac{1}{2}$ Stdn. Darauf kochte man die Ozonide mit Wasser, dem 0,5 ccm Perhydrol zugesetzt worden war, während 60 Min. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, dieser mit kleinen Portionen gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung solange ausgeschüttelt, bis die $NaHCO_3$ -Lösung nicht mehr neutralisiert wurde. Nun setzte man die organische Säure mit 84%iger Phosphorsäure in Freiheit und ätherte aus. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben 1,4 g Öl, welches in stark verdünntem Alkohol gelöst und in der Hitze mit einer Lösung von 1,4 g Semicarbazidhydrochlorid und 2 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser versetzt wurde. Man filtrierte noch heiß und stellte die Lösung zur Kristallisation. Es schieden sich dabei 250 mg eines festen Niederschlages aus, welchen wir abnutschten und aus Essigester umkristallisierten. Wir erhielten dabei Geronsäuresemicarbazon, welches bei 158 bis 159° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat zeigte keine Depression.

b) *Hydrierung des Carbinols VI.* Wir lösten 2,0 g Carbinol in 75 ccm absolutem Alkohol und reduzierten mit Wasserstoff und vorher vollständig aushydriertem Platinoxidkatalysator (728 mm, 18°). Aufnahme 1030 ccm H_2 . Berechnet für die Aufnahme von 5 Mol H_2 : 1020 ccm.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum hinterblieb ein viskoses, farbloses Öl.

² P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 13, 1093 (1931).

³ Morf, Dissertation, Zürich 1932.

c) *Oxydation des Carbinols mit Chromsäure.* 1 g vollständig hydriertes Carbinol VI, gelöst in 30 ccm Eisessig, wurde mit 1,2 g Kaliumbichromat, 4 ccm konz. Schwefelsäure und 24 ccm Wasser 7 Stdn. lang gekocht. Die erkaltete Lösung stellte man mit 10%iger Natronlauge alkalisch und ätherte nachher aus. Nach dem Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung wurde das Lösungsmittel verdampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit 1,5 g *Girard-Reagens P*, 2 g Eisessig und 20 ccm abs. Alkohol in die Ketonanteile und Neutralstoffe getrennt.

Die Ketonfraktion behandelte man mit Semicarbazidhydrochlorid. Auf diese Weise wurden zirka 100 mg Perhydrojonon-semicarbazon erhalten, welches die gleichen Eigenschaften aufwies, wie dasjenige von *Zalkind* und Mitarbeitern¹. Die alkalische Lösung haben wir mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Vakuum hinterblieb eine geringe Menge eines hochsiedenden Anteils, der intensiv nach Buttersäure roch, sich jedoch nicht weiter charakterisieren ließ.

II. Umsatz von Vinylacetylen mit C₁₈-Keton.

Dieser Umsatz wurde in der gleichen Apparatur und unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie derjenige mit β -Jonon. 1,5 g Magnesium wurden in 15 ccm abs. Äther suspendiert und mit 7,0 g Äthylbromid in 14 ccm abs. Äther wie üblich in Äthylmagnesiumbromid übergeführt. Die ätherische Lösung filtrierte man durch eine Glasfilternutsche G₃ in das Reaktionsgefäß der Apparatur Abb. 1 und spülte mit 20 ccm Äther nach. In diese Lösung leitete man unter Rühren Vinylacetylen ein, welches durch Verdampfen von 10 ccm verflüssigtem Vinylacetylen erhalten worden war. Nachher brachte man das Reaktionsgemisch mit warmem Wasser — solange, bis kein Äthan mehr entwich — vorsichtig zum Sieden. Nun kühlte man den Reaktionskolben mit Eis und ließ unter fortwährendem Rühren und Kühlen 7,4 g C₁₈-Keton in 30 ccm abs. Äther gelöst, zutropfen, brachte dann die Lösung auf Zimmertemperatur und hielt sie schließlich noch 3 Stdn. im Sieden. Die Zersetzung erfolgte mit 50 g Ammonchlorid in 250 ccm Wasser, wonach man mit Äther extrahierte. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit viel Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Partialvakuum unter Stickstoff entfernt und der Rückstand (9 g) durch Destillation im Molekularvakuum gereinigt. Die Hauptfraktion destillierte zwischen 87 bis 96°. Ausbeute: 6,0 g an {Buten-(3)-in-(1)-yl-1}-{4-methyl-6-[1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-hexatrien-(1,3,5)-yl-(1)}-methyl-carbinol. Eine geringe Menge dieser Fraktion wurde redestilliert.

C₂₂H₃₀O. Ber. C 85,11, H 9,74. (310,46). Gef. C 84,95, H 9,59.

Eine Lösung der Substanz in Chloroform gibt mit *Carr-Price-Reagens* eine intensiv blaue Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet. Im Spektroskop erkennt man eine sehr breite Bande mit Schwerpunkt um 646 m μ .

UV.-Absorptionsspektrum (in Alkohol): $\epsilon_{\max} = 23750$ bei 290 m μ ,
 $\epsilon_{\max} = 18650$ bei 224 m μ .

Partielle Reduktion des Carbinols III zum Dihydrocarbinol IV mit Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator.

30 mg 0,7%iger Pd-CaCO₃-Katalysator wurden in 40 ccm reinem Alkohol suspendiert und vollständig aushydriert. Damit reduzierten wir 2,20 g

C_{22} -Carbinol III, welches in 60 ccm Alkohol gelöst worden war, bei 736 mm und 17° während 145 Min., bis die theoretische Menge von 1 Mol Wasserstoff = 174 ccm aufgenommen war. Die alkoholische Lösung verdünnte man mit 5 Teilen Wasser, schüttelte mit Petroläther aus, wusch die Petrolätherlösung mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel unter Stickstoff ab. Den Rückstand (2,2 g) fraktionierten wir im Molekularvakuum. Die Hauptmenge destillierte zwischen 85 bis 93° und war ein goldgelbes, zähflüssiges Öl. Zur Analyse wurde eine geringe Menge redestilliert. Sdp. 77 bis 85° bei 10^{-6} mm Druck.

$C_{22}H_{32}O$. Ber. C 84,56, H 10,32. (312,48). Gef. C 84,48, H 10,28.

$\epsilon_{\max} = 24850$ bei 290 $m\mu$ (in Alkohol),

$\epsilon_{\max} = 12900$ bei 224 $m\mu$.

III. Versuch zur Umlagerung des Carbinols IV in den primären Alkohol V.

1 g des Carbinols IV wurde in 5,5 ccm Chloroform gelöst und diese Lösung bei -65° zu einer solchen von 1,13 ccm $POCl_3$ in 7,5 ccm Pyridin und 12 ccm Chloroform zugetropft. Man hielt das Reaktionsgemisch 4 Stdn. bei -65 bis -70° , verdünnte es mit Petroläther, zersetzte mit Eiswasser und trennte die Schichten. Die Petroläther-Chloroformschicht wuschen wir mit verdünnter Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser aus und vertrieben die Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde einer Molekulardestillation unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 85 bis 96° (10^{-6} mm Druck) destillierte.

Dieses Rohprodukt zeigte blaue Carr-Price-Reaktion; spektroskopisch ließen sich Absorptionsbanden bei 643 $m\mu$ (Hauptbande) und bei 582 $m\mu$ feststellen.

Ähnliche Rohprodukte entstanden aus dem Carbinol IV, wenn man dieses mit $POCl_3$ in Toluol und Pyridin bei Zimmertemperatur oder mit Jod in Ligroin bei 60 bis 80° oder mit Girard-Reagens P mit oder ohne Essigsäure behandelte.

IV. Versuch zur Trennung der Umlagerungsprodukte.

Das vorbeschriebene Rohprodukt wurde aus Petrolätherlösung an einer Säule von Al_2O_3 chromatographiert, wobei man folgende Zonen erhielt:

Oberste Zone (X): $C_{22}H_{30}$. Ber. C 89,73, H 10,27. Gef. C 87,10, H 9,91.

$\epsilon_{\max} = 27600$ bei 388 $m\mu$ (in Alkohol).

2. Zone (VIII): $C_{22}H_{30}$. Ber. C 89,73, H 10,27. Gef. C 89,80, H 10,23.

$\epsilon_{\max} = 55250$ bei 377 $m\mu$ (in Alkohol).

3. Zone (IX): $C_{22}H_{30}$. Ber. C 89,73, H 10,27. Gef. C 89,17, H 10,12.

$\epsilon_{\max} = 58200$ bei 372 $m\mu$.

Durchlauf (XI): $C_{22}H_{30}$. Ber. C 89,73, H 10,27. Gef. C 86,90, H 10,40.

Die Fraktionen VIII, IX und XI nahmen bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig Wasserstoffmengen auf, die 7 bzw. 6 bzw. 6 Doppelbindungen entsprachen. — Fraktion IX wurde in üblicher Weise in Tetrachlorkohlenstoff mit Ozon abgebaut; hierbei konnte keine Géronsäure, wohl aber α, α -Dimethylglutarsäure gewonnen werden (Schmp. 81 bis 82°).

Heterogener Celluloseabbau.

(II. Mitteilung: Über den milden oxydativen Abbau mittels Toluolsulfonchloramid-Natrium¹.)

Von

Th. Kleinert und V. Mößmer.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.-G., Lenzing, O.-Ö.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Im letzten Jahrzehnt sind von verschiedener Seite Untersuchungen des oxydativen Celluloseabbaues durchgeführt worden, wobei die Abnahme der Kettenlänge, das Vorliegen leichter spaltbarer Bindungen und schließlich der Sauerstoffverbrauch pro Kettenspaltung geprüft wurden. *Staudinger* und *Jurisch*² lösten Cellulose in starker Phosphorsäure und führten einen homogenen oxydativen Abbau mittels stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch. Der heterogene oxydative Celluloseabbau, der in Form der Alkalicellulose-Vorreife technisch große Bedeutung hat, wurde von *Eisenhut*³, *Jurisch*⁴ und neuerdings *Mitschell*⁵ näher untersucht. *Staudinger* und *Roos*⁶ prüften die beim Bleichen von Cellulosefasern eintretenden oxydativen Abbauvorgänge. Den oxydativen Abbau von Cellulose mittels Perjodsäure haben *Jackson* und *Hudson*⁷, den Abbau mittels gepufferter Perjodsäure *Jayme* und Mitarbeiter⁸

¹ Gleichzeitig IX. Mittlg., Beiträge zur Kenntnis von Fasercellulosen. VIII. Mittlg. Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 91 (1949).

² *H. Staudinger* und *J. Jurisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2283 (1938).

³ *O. Eisenhut*, J. prakt. Chem. (N. F.) **157**, 338 (1941).

⁴ *J. Jurisch*, Angew. Chem. **54**, 305 (1941).

⁵ *R. H. Mitschell*, Ind. Engng. Chem. **41**, 2197 (1949).

⁶ *H. Staudinger* und *E. Roos*, Melliand Textilber. **22**, 369 (1941).

⁷ *E. L. Jackson* und *C. S. Hudson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2049 (1937); **60**, 989 (1938).

⁸ *G. Jayme*, *M. Sätre* und *S. Maris*, Naturwiss. **29**, 768 (1941). — *G. Jayme* und *S. Maris*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 383 (1944). — Siehe auch *G. Jayme* und *M. Sätre*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1840 (1942); **77**, 242, 248 (1944).

untersucht. Neuerdings haben *G. V. Schulz* und *G. Sing*⁹ Untersuchungen der Kinetik des oxydativen Kettenlängenabbaues von in *Schweizers* Reagens gelöster Cellulose durchgeführt.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen war es, den heterogenen oxydativen Celluloseabbau unter besonders milden Bedingungen über längere Zeiträume zu untersuchen, ähnlich wie dies bei früheren Untersuchungen¹⁰ des heterogenen hydrolytischen Celluloseabbaues bereits geschehen ist. Es sollten auf diese Weise die durch die morphologische Faserstruktur beeinflussten Diffusionsvorgänge möglichst ausgeschaltet werden. Eine gewisse Schwierigkeit lag in der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels, das bei ausreichender Reaktionsfähigkeit eine möglichst hohe Stabilität gegen Selbstzersetzung haben mußte. Es zeigte sich, daß in diesem Sinne gut geeignete Oxydationsmittel die unter verschiedenen Namen im Handel befindlichen Toluolsulfonchloramid-Natriumpräparate sind.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden stark verdünnte Lösungen von sogenanntem „Chloramin Fahlberg“¹¹ verwendet. Wie durch Vorversuche festgestellt wurde, erleiden solche Lösungen im Dunkeln und bei 20° C im Laufe eines Jahres bloß einen Verlust von etwa 10% ihres Wirkungswertes an aktivem Chlor. Zu den Versuchen wurden je 2 g lufttrockenes Cellulosematerial¹² in einer Glasstöpselflasche in 200 ccm der Chloraminlösung¹³ aufgeschwemmt und bei 20° C im Dunkeln verschieden lange Zeit reagieren gelassen. Die Versuchsdauer wurde bis auf 355 Tage ausgedehnt. Nach Beendigung des Versuches wurde in einem aliquoten Teil der vom Fasermaterial abgetrennten Behandlungsflüssigkeit das restliche aktive Chlor jodometrisch bestimmt. In Parallelversuchen wurde die Abnahme des Wirkungswertes der Chloraminlösung bei Abwesenheit des Cellulosematerials bei gleicher Versuchsdauer bestimmt. Aus dem Chloraminverbrauch der Behandlungsflüssigkeit nach Abzug des Blindwertes wurde der Sauerstoffverbrauch berechnet. Das behandelte Fasermaterial selbst wurde nach gründlichem Auswaschen zur viskosimetrischen Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades verwendet.

Im folgenden wird als Beispiel¹⁴ das Untersuchungsergebnis des milden Chloraminabbaues eines alkalisch veredelten, rein weiß gebleichten Kunstfaserzellstoffes bekanntgegeben. Der betreffende Zellstoff hatte einen α -Cellulosegehalt von 94,6%, eine Kupferviskosität¹⁵ von 245 und einen viskosimetrisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrad von

⁹ *G. V. Schulz* und *G. Sing*, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 335 (1947).

¹⁰ *Th. Kleinert* und *V. Mößner*, Mh. Chem. **79**, 442 (1948).

¹¹ Toluolsulfonchloramid-Natrium mit 3 H₂O.

¹² Entsprechend 1,835 g absolut trocken.

¹³ 100 ccm der Chloraminlösung entsprechen 36,50 ccm n/100 Thiosulfatlösung.

¹⁴ Versuchsreihen mit Baumwolle als Versuchsmaterial sind im Gange. Die Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht.

¹⁵ Vereinfachte Prüfmethode der Fachgruppe Chemische Herstellung von Fasern. Zst 4 (1942).

785. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt für verschiedene Versuchsdauer die Werte des Sauerstoffverbrauches und die Änderungen des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP), die in der Abb. 1 graphisch dargestellt sind.

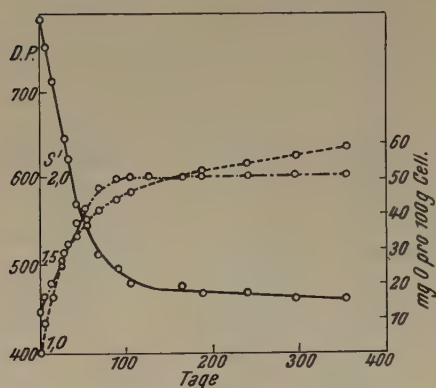


Abb. 1.

Proportionalitätsfaktor¹⁷ bekannt ist. Die Form der Spaltungsgradkurve gibt dann eine Vorstellung von dem tatsächlichen Abbauverlauf.

Tabelle 1.

Versuchsdauer Tage	100 cem Behandlungsfliissigkeit verbrauchen cem n/100 Thiosulfat	Blindwert der Chloraminlösung 100 cem Verbrauch cem n/100 Thiosulfat	Chloraminverbrauch		mg Sauerstoffverbrauch pro 100 g Cellulose	DP	S' Spaltungsgrad $\frac{10^3}{f}$
			entspricht cem n/100 Thiosulfat	entspricht mg Sauerstoff			
0	35,50	36,50	0,00	0,00	0,00	785	1,274
5	35,00	36,01	2,02	0,162	8,83	753	1,328
14	34,02	35,82	3,60	0,288	15,69	713	1,403
28	32,30	35,60	6,60	0,528	28,77	645	1,550
32	31,79	35,40	7,22	0,577	31,44	622	1,608
42	31,50	35,31	7,62	0,609	33,19	570	1,754
53	30,63	35,03	8,80	0,704	38,37	546	1,831
68	30,01	34,73	9,44	0,755	41,15	513	1,949
89	29,44	34,58	10,28	0,822	44,80	497	2,012
104	29,15	34,46	10,62	0,849	46,18	482	2,075
125	28,73	34,25	11,04	0,883	48,12	477	2,096
164	28,30	34,11	11,62	0,929	50,62	476	2,101
187	28,02	34,04	12,04	0,963	52,48	469	2,132
240	27,50	33,71	12,42	0,994	54,17	467	2,141
296	26,89	33,50	13,02	1,042	56,79	464	2,155
355	26,23	33,03	13,60	1,088	59,29	462	2,164

¹⁶ A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 319 (1942).

¹⁷ Bei technischen Zellstoffen ist $f = DP \text{ visk./DP osm.} \sim 2$.

Die Kurve¹⁸ besteht praktisch aus zwei linearen Ästen, die in einem DP-Bereich (visk.) von etwa 500 ziemlich unvermittelt ineinander übergehen. Der weitere Abbau in den darunterliegenden DP-Bereichen geht nur äußerst langsam vor sich. Den Verbrauch an Oxydationsmittel kann man sich im wesentlichen verteilt denken, einerseits auf die eigentliche Kettenspaltung und die damit zusammenhängenden Oxydationsvorgänge an den Kohlenstoffatomen 2 und 3, wie dies von G. V. Schulz und G. Sing⁹ dargelegt wurde, und andererseits auf Vorgänge, die mit der Kettenspaltung nicht zusammenhängen, wie beispielsweise die Oxydation primärer Alkoholgruppen an den Kohlenwasserstoffatomen 6 oder eine durch die Anwesenheit des Cellulosematerials katalysierte größere Eigenzersetzung der Chloraminlösung. Der Verbrauch für die in der zweiten Gruppe genannten Vorgänge ist, wie die Auswertung des Versuchsergebnisses zeigt, gering. Nimmt man an, daß die Chloraminkonzentration während des Abbaues annähernd konstant¹⁹ bleibt und der Chloraminverbrauch für die in Gruppe 2 angeführten nicht der Kettenspaltung angehörenden Vorgänge während des ganzen Abbaues mit annähernd konstanter Geschwindigkeit erfolgt, dann errechnet sich pro Kettenspaltung ein Aufwand von 4 bis $4\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff und für die Nebenreaktionen ein solcher von etwa $3,7 \cdot 10^{-5}$ g pro 100 g Cellulosematerial und 24 Stunden. In Wirklichkeit ist dieser zusätzliche Sauerstoffverbrauch nicht ganz konstant. Er ist scheinbar zu Beginn des Abbaues etwas höher, sinkt mit zunehmendem Abbau etwas ab und nimmt gegen Ende desselben wieder zu. Die Unterschiede sind aber gering. Offenbar werden am Beginn des Abbaues geringe Verunreinigungen des Cellulosematerials oxydiert, bzw. verursachen die entstehenden Cellulosespaltprodukte beim weiter fortschreitenden Abbau einen zusätzlichen Verbrauch an Oxydationsmittel.

Zusammenfassung.

Bei Abbauuntersuchungen von Cellulose in stark verdünnten Chloraminlösungen über längere Zeiträume wird gezeigt, daß der Abbau in Gebieten über DP 500 (visk.) annähernd linear erfolgt und in darunter liegenden Bereichen nur geringfügig ist.

¹⁸ Im Diagramm strichpunktiiert.

¹⁹ Beim 355-Tage-Versuch beträgt der Chloraminverbrauch für die Oxydation weniger als 20% der Ausgangsmenge.

Glimmlichtelektrolyse XIV.

Das Verhalten von Natriumchlorit.

Von

A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 6. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

In der Abhandlung V¹ ist das Verhalten der Chlorsäure, Perchlorsäure und ihrer Alkalisalze in der Glimmlichtelektrolyse angeführt. Diese Stoffe werden überraschend stark sowohl an der Anode als auch an der Kathode reduziert; bei der Chlorsäure erreicht der Wert für die Reduktion an der Anode (im Kathodenfall) das 30- bis 40fache des *Faraday*-Äquivalents. Diese Reduktion ist natürlich nicht so zu verstehen, als ob sie etwa allein durch polaren oder apolaren Wasserstoff erfolge, was schon daraus zu schließen ist, daß sie sowohl an der Anode, als auch an der Kathode vor sich geht, also von der Polung *unabhängig* ist. Es tritt vorwiegend eine direkte Zersetzung, das heißt Abspaltung des Sauerstoffes ein, die unter dem Energieeinfluß des Anoden- oder Kathodenfalles erfolgt; ob dabei polarer Wasserstoff, der sich bildet, wenn die Kathode im Gasraum ist, oder apolarer Wasserstoff, der bei jeder Polung entsteht, auch etwas zur Reduktion beiträgt, ist sehr wahrscheinlich, kann aber experimentell hier nicht untersucht werden. Es war nun auffallend, daß die Chlorsäure, die Perchlorsäure und deren Salze *direkt* zu Chlorwasserstoff bzw. zu Chloriden reduziert werden, ohne daß Zwischenprodukte, also Chlorige Säure oder Unterchlorige Säure aufgefunden werden konnte. Das wäre möglich, wenn diese Zwischenprodukte noch rascher, das heißt in einem noch höheren Ausmaße des *Faraday*-Äquivalents zersetzt werden. Um dies zu prüfen, ist Natriumchlorit untersucht worden, die Chlorige Säure kann wegen ihrer zu großen Unbeständigkeit für die Glimmlichtelektrolyse nicht verwendet werden. Da den Chloriten in den letzten Jahren technische

¹ A. Klemenc und R. Eder, Z. physik. Chem., Abt. A 179, 1 (1937).

steigende Bedeutung zukommt, ist ihre Untersuchung in dieser Richtung noch weiters von Interesse.

Es wird in den folgenden Ausführungen gezeigt, daß tatsächlich das Natriumchlorit viel rascher zersetzt wird als die Chlorate oder Perchlorate.

Experimenteller Teil.

Die verwendeten Apparate und die Arbeitsweise waren im Prinzip gleich wie in der genannten Abhandlung angegeben ist. Im Durchschnitt betrug die Klemmspannung 650 Volt. Sowohl im Anoden- als auch im Kathodenfall bilden sich geringe Mengen Chlor und wahrscheinlich auch Chloroxyde; diese müssen mit flüssiger Luft aus den Elektrodengasen, Wasserstoff und Sauerstoff befreit werden, um deren Absaugen durch die *Toepler*-Pumpe möglich zu machen; dazu genügten zwei Kältegefäße.

Im abgepumpten Gas, das an der Gaselektrode (Glimmlichtelektrode) entsteht, ist der Gehalt an Kohlendioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff und als Restgas Stickstoff bestimmt worden. In der Tabelle ist nur der Gehalt an Sauerstoff und Knallgas angegeben. Das Natriumchlorit ist mir von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Bitterfeld, zur Verfügung gestellt worden; es hatte die folgende Zusammensetzung: 92,0% NaClO_2 , 1,3% NaClO_3 , 2,8% NaCl , 2,7% NaOH .

Die Glimmlichtelektrolyse geht vollkommen ruhig vor sich, in der Lösung selbst ist keine Gasentwicklung zu bemerken. Die Lösung ist nach der Elektrolyse nicht analysiert worden; eine Änderung ihres Chlorittiters ist aus mehrfachen Gründen schwierig zu bestimmen, da diese bei einer 0,1 m Lösung nur etwa 5% beträgt; eine größere Umsetzung konnte mit dem gerade zur Verfügung stehenden Apparat nicht durchgeführt werden. Da auf verschiedene Nebenreaktionen Rücksicht zu nehmen ist, wäre die Auswertung der Analyse unsicher. Es konnten nur Konzentrationen 0,1 bis 0,2 mol NaClO_2 untersucht werden; höhere Konzentrationen entwickeln bereits so viel Chlor, daß dieses nicht mehr gründlich genug ausgefroren werden kann. In jedem Versuch ist eine neue Lösung verwendet worden.

Im folgenden bedeutet o_c , h_c ($2 o_c = h_c$) der coulometrisch an der Gaselektrode entwickelte Sauerstoff bzw. Wasserstoff wenn sich die Anode, bzw. Kathode im Gasraum befindet; beide Werte sind nach den Angaben des Cu-Coulometers berechnet. Übereinstimmend mit allen Abhandlungen bedeutet in ccm (red) b' Sauerstoff, a Knallgas, d Stickstoff.

Da Natriumchlorit vorwiegend bei der Zersetzung Sauerstoff abspaltet, so wird man alles auf diesen Vorgang beziehen. Chlorit ist sowohl oxydierbar als auch reduzierbar; beides kann unter dem Einfluß der Glimmlichtelektrode eintreten, das Ausmaß wäre durch eine Bestimmung der Änderung des Chlorittiters in der Lösung zu bestimmen. Die möglichen Reaktionen enthält die folgende Zusammenstellung, in der die Reduktion in *Faraday*-Äquivalenten angegeben ist. Auf eine apolare Oxydation durch Wasserstoffatome² ist unter den Bedingungen dieser Versuche nicht Rücksicht zu nehmen.

Die Gleichungen von S. 124 ergeben sich unmittelbar nach den allgemeinen Ausführungen in der Abhandlung IV³, die jedoch hier dem Fall entsprechend angepaßt sind. In den folgenden Tabellen 1 bis 3 ist b' bereits um den Wert $d/4$ korrigiert.

² A. Klemenc, Z. physik. Chem., Abt. A 183, 297 (1939).

³ A. Klemenc und H. F. Hohn, Z. physik. Chem., Abt. A 166, 343 (1933).

Kathode im Gasraum:

				Reduktion entspricht abgespaltenem Sauerstoff		Abspaltung von Sauerstoff und Änderung des Chlorititers durch Oxydation [oder] Reduktion
Polarer	Wasserstoff	reduziert (I)		$\frac{2b' - d/4}{h_c}$	I'	$\frac{2b' - h_c - d/4}{h_c}$
Polarer	Wasserstoff	reduziert nicht (II)		$\frac{2b' - d/4}{h_c}$		—
Apolarer	Sauerstoff	oxydiert (III)		$\frac{2b' + 1/3a - d/4}{h_c}$	III'	$\frac{2b' + 1/3a - d/4}{h_c}$

Anode im Gasraum:

Polarer	Sauerstoff	oxydiert nicht (I)		$\frac{b' - o_c - d/4}{o_c}$		—
Polarer	Sauerstoff	oxydiert (II)		$\frac{b' - d/4}{o_c}$	II'	$\frac{b' + o_c - d/4}{o_c}$
Apolarer	Sauerstoff	oxydiert (III)		$\frac{b' + 1/3a - d/4}{o_c}$	III'	$\frac{b' + 1/3a - d/4}{o_c}$

Tabelle 1. Anode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₂	Strom mA	o _c	Gas abgepumpt red. ccm	ccm		(I)	(II)	II'	(III)=III'
					Sauerstoff b'	Knallgas a				
1	0,05	128	7,4	150	100	48	12,5	13,5	14,5	15,7
2	0,1	80	4,7	109	82	26	16,5	17,4	18,4	19,3
3	0,1	100	8,9	181	137	44	14,4	15,4	16,7	17,0
4	0,1	90	6,1	159	144	8	22,6	23,7	24,5	25,7
5	0,1	95	6,7	183	159	22	22,6	23,8	24,5	24,7
6	0,2	95	3,9	152	136	16	34,0	35,0	36,0	36,3
7	0,2	95	3,6	139	127	11	34,0	35,3	36,0	36,5

Tabelle 2. Kathode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₂	Strom mA	h _c	Gas abgepumpt red. ccm	ccm		(I) (I)=(II)	I'	(III)=III'
					Sauerstoff b'	Knallgas a			
1	0,1	50	21,2	91	70	21	6,6	7,6	6,9
2	0,1 ⁴	50	15,4	98	78	—	10,0	11,1	—
3	0,1 ⁴	70	19,4	75	53	—	5,5	6,5	—
4	0,1	70	19,4	98	75	21	7,7	8,7	8,1
5	0,2	50	12,8	101	86	15	13,4	14,4	11,1

⁴ Bei diesen Versuchen wurde das Knallgas am glühenden Pt-Draht verbrannt.

Die unter (I) angeführten Zahlen geben das Vielfache des *Faraday*-Äquivalents an, nach dem das Natriumchlorit Sauerstoff abspaltet. Unter (II), II' ... sind dann die Werte enthalten, die den möglichen Nebenreaktionen entsprechen, wenn diese zu 100% gleichzeitig vor sich gingen; sie sind, wie man sieht, im Verhältnis der Hauptreaktion klein. Etwas größere Unterschiede ergeben sich in den Versuchen der Tabelle 5, doch ist es fast sicher, daß die apolare Oxydation hier und in den anderen Beispielen kaum mit 10% ihres Wertes einzusetzen sein dürfte.

Aus dem Vergleich der Werte zur Abspaltung des Sauerstoffes vom Kaliumchlorat und den hier mitgeteilten Werten für Natriumchlorit sieht man, daß in einer 0,2 m Lösung an der Anode (im Kathodenfall) Chlorite etwa 7mal rascher Sauerstoff abspalten als Chlorate. Daraus ergibt die Schätzung, daß die freie Chlorige Säure an der Anode (im Kathodenfall), Konz. 0,2 molar und Strom 0,1 Amp., im Ausmaße zu etwa dem 130fachen des *Faraday*-Äquivalents zersetzt wird; unter den gleichen experimentellen Bedingungen beträgt dieses für die Chlorsäure das 34fache: Es ist demnach verständlich, daß bei ihrem Zerfall keine Chlorige Säure entstehen kann.

Eine polare Bildung von freiem Chlor an der Gasanode durch Elektrolyse des gebildeten Natriumchlorids kann nur äußerst gering sein, da z. B. eine 1 m Cl-Ionen enthaltende Lösung kein Chlor unter gleichen Bedingungen liefert¹.

Das Verhältnis der Reaktion im Kathodenfall zu dem im Anodenfall ist bei Natriumchlorit auffallend niedrig. Es beträgt

$$\frac{\text{Abspaltung des Sauerstoffes im Kathodenfall}}{\text{Abspaltung des Sauerstoffes im Anodenfall}} \approx 2,5$$

In Reaktionen anderer Art beträgt das Verhältnis des Umsatzes im Kathodenfall zu dem im Anodenfall 4 bis 5 (siehe VI, S. 12; VII, S. 100; VIII, S. 265; X, S. 316). Die große Abweichung ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß während der Elektrolyse des Natriumchlorits ein besonderer Stoff gebildet wird, auf den dies zurückzuführen ist. Ist dem so, dann müßte eine bestimmte Lösung, wenn sie nacheinander elektrolysiert wird, eine immer kleiner werdende Reduktion aufweisen; dies hat sich auch bestätigt, wie die folgende Tabelle 3 (S. 126) angibt.

Man sieht, die Abspaltung des Sauerstoffes ist von der Dauer der Elektrolyse abhängig, der die Lösung bereits unterworfen war. Es muß demnach ein Stoff entstehen, der sich im Laufe der Elektrolyse anreichert. Er hat die besondere Eigenschaft, die Abspaltung des Sauerstoffes aus dem Natriumchlorit zu hemmen. Zur Bildung eines solchen Stoffes kommt es jedoch in größerem Ausmaß nicht im Anodenfall, wie in der Tabelle 4 (S. 126) ausgeführt, in der je zwei Versuche angegeben sind, die mit gleichen Lösungen nacheinander gemacht wurden.

Tabelle 3. Anode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₃	Strom mA	α_c	Gas abgepumpt, red. ccm	ccm		Bemerkung	Reduktion Abspaltung von Sauerstoff
					Sauer- stoff b'	Knall- gas a'		
1	0,1	100	8,9	181	137	14		14,4
2	0,093	100	11,4	179	68	111	Lösung von 1	5,0
3	0,090	100	18,3	126	23	103	Lösung von 2	0,25

Tabelle 4. Kathode im Gasraum.

V. F.	Molar. NaClO ₂	Strom mA	h_c	Gas abgepumpt, red. ccm	ccm		Reduktion (I)	
					Sauer- stoff b'	Knall- gas a'		
1	0,2	50	12,8	101	86	15	13,4	
2	0,2	50	9,0	97	91	15	20,0	Lösung von 1
1	0,1	70	19,4	75	53	—	5,5	
2	0,1	65	18,2	95	64	20	7,0	Lösung von 1

Gerade bei der Elektrolyse der Chlorsäure konnten wir zum erstenmal feststellen, daß Cl-Ionen die Abspaltung des Sauerstoffes verlangsamen, ob dies auch bei Natriumchlorit der Fall ist, konnte noch nicht entschieden werden. Jedenfalls ist der Einfluß des gebildeten Stoffes viel größer als bei der Zersetzung der Chlorsäure. Daß es möglich ist, den Verlauf der Glimmlichtelektrolyse durch besondere Stoffe wesentlich zu beeinflussen, die mit dem Vorgang anscheinend direkt nicht zusammenhängen, konnte in einer Arbeit mit *H. Kalisch*⁵ gezeigt werden; bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure bewirken bereits geringe Cl-Ionenkonzentrationen einen erheblichen Rückgang ihrer Oxydation.

Die Abspaltung des Sauerstoffes aus dem Natriumchlorit wird von gleichzeitig anwesendem Natriumsulfat nicht gehemmt.

Stark wirkt das Aluminiumsulfat, dieses scheint gegen Chlorit in der Lösung schon allein einen Einfluß auszuüben, erkenntlich daran, daß mit der Zeit Gelbfärbung auftritt. Während der Elektrolyse ist in der Lösung eine geringe Gasentbindung zu beobachten.

Nach den Werten in den Tabellen 1 bis 4 nimmt die Zersetzung mit der Konzentration des Natriumchlorits zu. Auf Kilowattstunden bezogen, ergibt sich:

Mol. Lösung	Abspaltung von Sauerstoff	
	Anode im Gasraum (Kathodenfall)	Kathode im Gasraum (Anodenfall)
0,1	$2,2 \cdot 10^{-1}$ Mol/kwh	$9,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/kwh
0,2	$5,4 \cdot 10^{-1}$ „	$1,9 \cdot 10^{-1}$ „

⁵ *A. Klemenc und H. Kalisch, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 91 (1938).*

Tabelle 5. Anode im Gasraum.

V. F.	Zusammensetzung der Lösung	Strom mA	α_c	ccm			(I)	(II)	II'	(III)=III'
				Gas abge- pumpt red. ccm	Sauer- stoff b'	Knall- gas a				
1	0,05m NaClO ₂	88	5,8	123	76	39	12,1	13,1	14,1	15,3
	0,1 m Na ₂ SO ₄									
2	0,05m NaClO ₂	80	7,0	135	85	37	11,1	12,1	13,1	13,8
	0,2 m Na ₂ SO ₄									
3	0,05m NaClO ₂	90	8,7	187	107	61	11,2	12,5	13,3	14,6
	0,2 m Na ₂ SO ₄									
4	0,05m NaClO ₂	90	7,2	151	109	31	14,0	15,0	16,1	16,5
	0,2 m Na ₂ SO ₄									
5	0,05m NaClO ₂	50	8,5	165	127	38	14,0	15,0	16,0	16,3
	0,2 m Na ₂ SO ₄									
6	0,05m NaClO ₂	80	6,6	133	60	72	8,1	9,1	10,0	14,7
	0,1 m Al ₂ (SO ₄) ₃									
7	0,05m NaClO ₂	90	7,8	132	57	75	6,3	7,3	8,3	10,5
	0,1 m Al ₂ (SO ₄) ₃									

In den Tabellen 3 und 5 finden sich wieder gute Beispiele für die schon öfters festgestellte Gesetzmäßigkeit⁶: Unter dem Einfluß der Energieeinwirkung an den Gaselektroden der Glimmlichtelektrolyse wird ein gewisser Umsatz erzielt, der sich auf mehrere gleichzeitig verlaufende Elektrodenvorgänge verteilt, unter denen stets die apolare Knallgasbildung vorhanden ist; geht das Ausmaß eines Vorganges zurück, so steigert sich das der anderen Vorgänge; es wird sich dies vor allem an Änderungen der Knallgasbildung bemerkbar machen.

Bemerkung bei der Korrektur.

Das Verhalten des Natriumchlorits in der Lösung ist deshalb bemerkenswert, weil das Salz, wie nachträglich untersucht worden ist, bei 250° disproportioniert:



ein Vorgang, der bei der G. E. nicht stattfindet. Denn wäre dies der Fall, müßten sich Chlorit und Chlorat mit mindestens gleicher Geschwindigkeit zersetzen, was sicher nicht der Fall ist; Chlorit zersetzt sich etwa siebenmal rascher wie Chlorat, wie bereits oben angegeben.

Zusammenfassung.

Die Glimmlichtelektrolyse des Natriumchlorits, die bis zum 34fachen des *Faraday*-Äquivalents Sauerstoff abspaltet, $\text{NaClO}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2$,

⁶ A. Klemenc und Th. Kantor, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 359 (1935). — A. Klemenc und R. Eder, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 1 (1937).

läßt schätzen, daß die 0,1 m Chlorige Säure bis zu etwa dem 130fachen sich zersetzen müßte. Dieses Verhalten erklärt, warum die Glimmlichtelektrolyse der Chlorsäure ohne Bildung eines Zwischenproduktes direkt in der Richtung $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \frac{3}{2} \text{O}_2$ vor sich geht. Die Abspaltung des Sauerstoffs nimmt mit der Konzentration pro *Faraday*-Äquivalent zu. Bei der Elektrolyse des Natriumchlorits bildet sich im Kathodenfall ein Stoff, der die Abspaltung des Sauerstoffs stark hemmt. Im Anodenfall ist ein gleiches Verhalten nicht zu bemerken. Natriumsulfat hemmt nicht, Aluminiumsulfat jedoch stark im Kathodenfall die Abspaltung des Sauerstoffs.

Eine automatische Kristallisationseinrichtung für industrielle Zwecke.

Von

D. v. Klobusitzky, Sao Paulo und Bogotá.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Umkristallisieren organischer Substanzen bedeutet in der Industrie eine Arbeitsphase, welche meistens eine „individuelle“, das

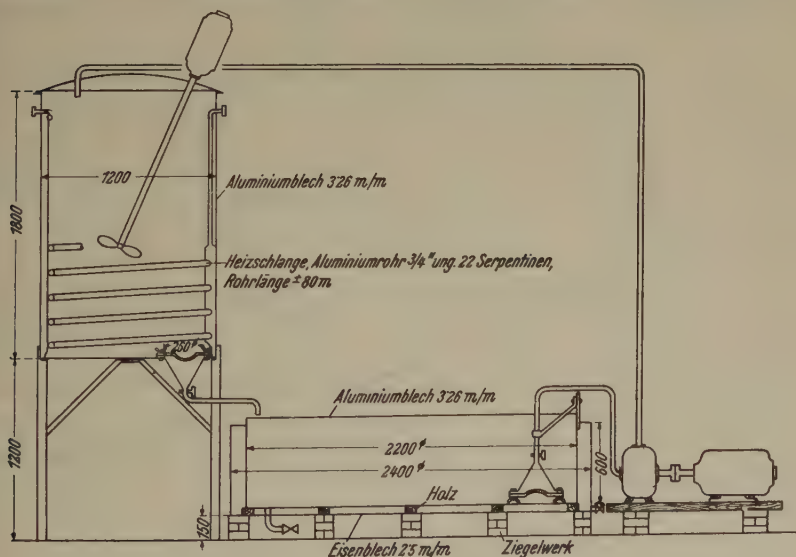


Abb. 1.

heißt der zu reinigenden Substanz und dem geeigneten Lösungsmittel angepaßte Apparatur erfordert.

Der Verf. sah sich während des Krieges, als sehr verschiedene organische Primärprodukte, welche vorher in Brasilien nicht hergestellt

wurden, ausblieben, vor die Aufgabe gestellt, in einem beschränkten Raume möglichst große Mengen an solchen Substanzen herzustellen und durch Umkristallisieren zu reinigen. Zu diesem Zwecke hat er die in Abb. 1 abgebildete Apparatur bei einer Firma (Mecanica e Caldeiraria „Globus“ Ltda. — S. Paulo, Brasilien) konstruieren lassen, welche sich als sehr leistungsfähig erwiesen hat.

Der Apparat besteht aus drei Teilen, und zwar aus einem runden, auf hohen Füßen stehenden, 1000 l fassenden *Auflösungsgefäß*, aus einem flachen, gleichfalls runden *Kristallisierkasten* und aus einer *Druck- und Saugpumpe*.

Das Auflösungsgefäß kann durch eine Dampfspirale geheizt werden und in seinem Deckel ist ein Rührwerk eingebaut. Der Boden des Gefäßes ist — außer mit dem gewöhnlichen Abflaßhahn — mit einem Abflußtrichter versehen (Abb. 2). Derselbe enthält zwischen zwei mit über 200 untereinander kongruierenden Löchern von 2 mm Durchmesser durchbohrten Platten das geeignete Filtermaterial (z. B. zwischen Rohseide ein Filtrierpapier) und trägt an seinem Ausgangsrohr einen Hahn.

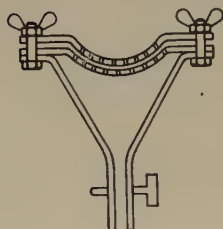


Abb. 2.

Der Kristallisierkasten ist in ein Wasserbad, welches mittels strömenden Wassers gekühlt werden kann, einmontiert und enthält außer seinem Abflaßhahn einen ähnlichen Trichter wie das Auflösungsgefäß, jedoch mit seiner weiten Öffnung nach unten, fast bis zum Boden des Kastens reichend, befestigt. Durch eine Rohrleitung kann mittels der elektrisch betriebenen Druck- und Saugpumpe das Lösungsmittel durch diesen Filtriertrichter aus dem Kasten abgesaugt und dem Auflösungsgefäß zugeführt werden.

Mit Hilfe dieser Einrichtung konnte man mit geringem Lösungsmittelverlust relativ große Substanzmengen in verhältnismäßig kurzer Zeit umkristallisieren, vorausgesetzt, daß die Löslichkeitsverhältnisse der zu reinigenden Substanz bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels und bei der Temperatur des Kühlwassers dies ermöglichten.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Einrichtung soll die Reinigung der Dehydrocholsäure angeführt werden. Diese Säure löst sich in siedendem dest. Wasser in dem Verhältnis von 1 : 1000 und in dem gleichen Lösungsmittel bei 50° C bis zu einer Konzentration von 0,25 pro Mill. Die einmal aus Alkohol umkristallisierte Säure vom Schmp. 182 bis 185° wurde in dem Auflösungsgefäß in siedendem dest. Wasser aufgelöst, durch den Abflußtrichter in den Kristallisierkasten abgelassen und, sobald in diesem die Temperatur der Lösung auf 50° gesunken war, das dest. Wasser, welches nunmehr 0,25 pro Mill. Säure enthielt, mittels der Pumpe wiederum in das Auflösungsgefäß, in das neue Säure hinzu-

gefügt wurde, zurückgeführt, um mittels Dampf wiederum auf 100° erhitzt zu werden. Auf diese Weise konnte man bei einer 10stündigen Benützung täglich 4 bis 5 kg Dehydrocholsäure vom Schmp. 197 bis 198° gewinnen. Um die Einrichtung auch für flüchtige Lösungsmittel verwenden zu können, wurden die Deckel sowohl des Auflösungsgefäßes, als auch des Kristallisierkastens mit abmontierbaren Rückflußkühlern von je 2 qm Kühlfläche versehen (ein Kühler für das Auflösungsgefäß und zwei für den Kristallisierkasten).

Die Einrichtung wurde, mit Ausnahme der Druck- und Saugpumpe, welche aus Monelmetall angefertigt war, aus Aluminium hergestellt.

Die Tautomerie des Diphenylthioharnstoffs.

Von

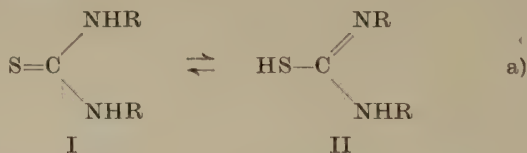
L. Koller und F. Halla.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Diphenylthioharnstoff (im folgenden als DTH bezeichnet) und analog gebaute Substanzen sind technisch wichtige Verbindungen, da sie einerseits als Vulkanisationsbeschleuniger und andererseits auch als Sparbeizmittel ausgedehnte Verwendung finden. Die mutmaßliche Wirkungsweise, über die zahlreiche Theorien existieren¹, setzt aber in fast allen Fällen das Bestehen eines tautomeren Gleichgewichtes im Sinne folgenden Überganges voraus²:



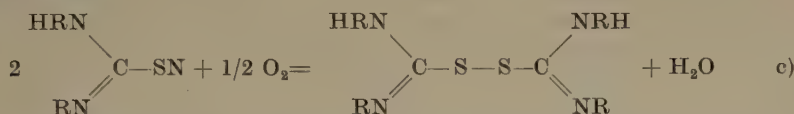
Ein Nachweis der SH-Gruppe mit den üblichen Reagenzien, Bleitetra-äthyl und Trimethylwismut, fällt bei DTH negativ aus, während bei Mercaptobenzthiazol (MBT),



¹ Übersicht bei L. Koller, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien 1948, und Schwab, Handbuch der Katalyse, Bd. VII, S. 575 ff.

² F. Halla und W. Schützner, J. Polymer Sci. **3**, 525 (1948). In der Arbeit steht irrtümlich statt Tautomerie „Mesomerie“.

ein positives Ergebnis (Niederschlag von PbS bzw. Bi₂S₃) beobachtet wird³. Immerhin gibt es Argumente für das Vorhandensein einer SH-Gruppe im DTH, so z. B. die Löslichkeit von ZnO in Anilin bei Gegenwart von DTH, was auf Salzbildung schließen läßt. Ferner werden gewisse Thioharnstoffabkömmlinge so oxydiert, als ob sie in der Mercaptanform vorlägen⁴:



Auch die Bildung von Polysulfiden, die Löslichkeit in starken Alkalien und andere chemische Eigenschaften lassen auf eine Thioenolisierung schließen.

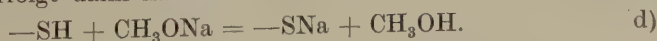
Experimenteller Nachweis der Thioenolform.

a) *Potentiometrische Titration* sollte im Falle der Existenz einer Hydro-sulfidgruppe (—SH) deren schwach saure Eigenschaften aufzeigen. Versuche, DTH in Lösung von Äthanol und Aceton mit alkoholischer KOH zu titrieren, blieben ergebnislos. Es zeigte sich kein charakteristischer Potential-sprung. Bei Verwendung von Pyridin als basischem Lösungsmittel, in dem eventuell stärkere Dissoziation zu erwarten wäre, war ebenfalls kein Neutralisationspunkt erkennbar. Durchgeführte Parallelproben mit MBT zeigten das gleiche negative Ergebnis (Abb. 1).

Dies führt zu dem Schluß, daß die Verschleierung des Potential-sprunges bei der Neutralisation entweder durch Hydrolyse verursacht ist oder daß überhaupt keine —SH-Gruppe vorliegt. Da die gleiche Erscheinung auch bei MBT auftrat, erschien die erste Annahme wahrscheinlicher.

Die Lösung einer analogen Titrationsaufgabe unter umgekehrten Verhältnissen war bereits *Blumrich* geglückt⁵. Darnach werden schwache Stickstoffbasen in Lösung wasserfreier niedriger Karbonsäuren (z. B. Eisessig) durch potentiometrische Titration mit einer Lösung trockener Chlorsäure in Eisessig bestimmt. Während jedoch bei der Neutralisation von Stickstoffbasen Ammoniumverbindungen entstehen, reagieren die Säuren mit Alkalihydroxyden unter Bildung von Wasser, wodurch wieder Hydrolyse hervorgerufen werden kann.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurde die Titration unter Verwendung einer Glaselektrode nicht mit Alkalihydroxyden, sondern mit einer 0,1 n Lösung von Natriummethylat in Pyridin vorgenommen. Die Reaktion erfolgt dann nach



³ *H. Gilman* und *J. F. Nelson*, Chem. Zbl. 1937 II, 4030.

⁴ *Waldmann*, private Mitteilung, 1948.

⁵ *Blumrich*, Angew. Chem. 54, 374 (1941).

Die als Bezugselektrode übliche Kalomelektrode kann hier nicht verwendet werden, da sonst durch Diffusion Wasser in das System eindringen könnte. Als brauchbar erwies sich eine Elektrode von Ag/AgNO_3 ges. in trockenem Pyridin. Sehr zweckmäßig erwies sich ein Zusatz von NaJ zu der zu titrierenden Lösung bis zur Sättigung, um die Leitfähigkeit zu vergrößern, was die Messungen wesentlich erleichtert.

Die so erhaltenen Kurven sind für die Neutralisation einer schwachen Säure charakteristisch (Abb. 2).

Das Ergebnis der Titration führt zu dem Schluß, daß DTH befähigt ist, als schwache Säure zu reagieren. Nicht zu entscheiden ist die Frage, ob die Umlagerung zur Thioenolform II erst durch den Einfluß des

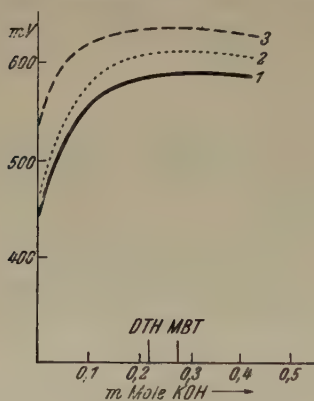


Abb. 1. Titration in Pyridin mit alkoholischer KOH .

- 1... DTH
2... MBT
3... Blindprobe
DTH vorgelegte Menge DTH
MBT vorgelegte Menge MBT

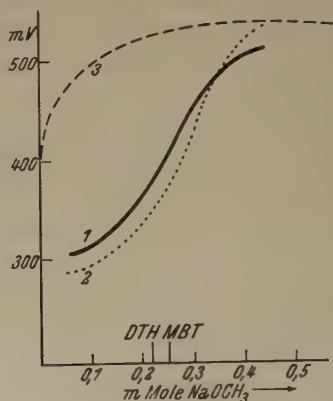


Abb. 2. Titration in Pyridin mit NaOCH_3 .

- 1... DTH
2... MBT
3... Blindprobe (Pyridin + NaJ)
DTH vorgelegte Menge DTH
MBT vorgelegte Menge MBT

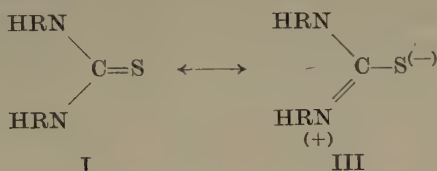
Alkali erfolgt, oder ob das Gleichgewicht a) bereits in der Lösung besteht und während der Titration nur weiter zur Seite des Thioenols verschoben wird. Für die erstere Annahme spräche die seit langem bekannte Tatsache, daß sich DTH in einem großen Überschuß wäßriger Alkalien löst⁶. Die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten konnte durch die folgenden Untersuchungen getroffen werden.

b) *Raman-Spektrum*. Thioharnstoff und seine sämtlichen Methyl-derivate zeigen in kristallisiertem Zustand keine Spur einer Frequenz, die den Schwingungen der Gruppe $-\text{SH}$ zugeordnet werden könnte. Eine Tautomerie in diesem Zustand ist daher mit Sicherheit auszuschließen⁷. Auffallend sind nur abnormale NH -Frequenzen, auf deren

⁶ Hugershoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 8, 3650 (1899).

⁷ Kohlbrausch und Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 229 (1939).

Bedeutung noch später eingegangen werden soll. Neuere Arbeiten zeigen, daß auch DTH in festem Zustand nicht tautomer vorliegt⁸. Die NH-Frequenzen sind jedoch hier noch deutlicher erniedrigt und nähern sich den Frequenzen des vierbindigen Stickstoffs. Daraus ergibt sich, daß für Thioharnstoff und seine N-substituierten Derivate ein mesomeres Gleichgewicht gemäß



besteht⁷. Das Raman-Spektrum des in Pyridin gelösten DTH im Vergleich mit dem Spektrum seiner Kristalle zeigt Abb. 3⁹.

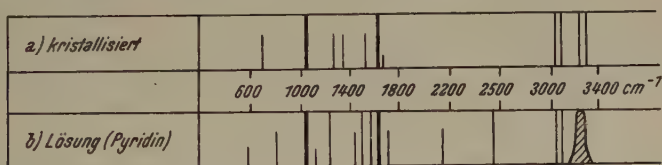
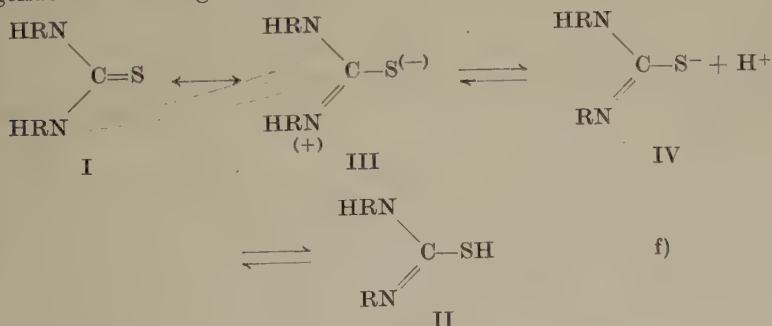


Abb. 3. Raman-Spektrum von Diphenylthioharnstoff.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Spektren liegt vor allem im Neuauftreten der Linien bei zirka 1650 und zirka 2560 cm^{-1} , von denen die erstere mit großer Wahrscheinlichkeit der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung zugeordnet werden kann, während letztere mit Sicherheit der Schwingung νSH zugehört. Unter Berücksichtigung von e erscheint somit das Vorliegen eines tautomeren Gleichgewichtes in Lösung von Pyridin nach folgendem Schema gesichert:



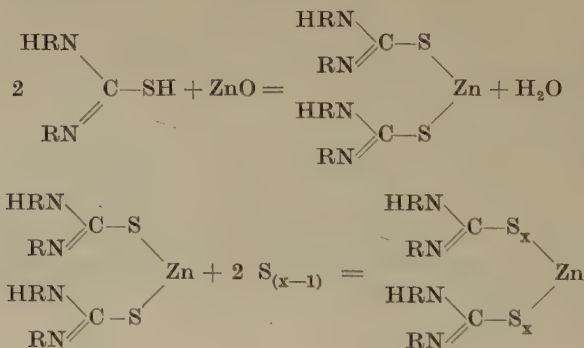
⁸ Kohlrausch, private Mitteilung, 1949.

⁹ Einzelheiten des Spektrums werden in einer späteren Arbeit gemeinsam mit weiteren Ergebnissen bei anderen Derivaten mitgeteilt.

In Analogie zur Mesomerie der Ketone sei hier die Berechnung des ionischen Anteiles aus den Dipolmomenten erwähnt¹⁰, obwohl die Nachbarschaft des Stickstoffatoms die strenge Gültigkeit dieser Berechnungsweise beeinträchtigt. Der Wert des Dipolmomentes von DTH beträgt $4,85 \cdot 10^{-18}$ elst. E. cm und wird einerseits durch die ionische Polarisation und andererseits durch die Dipolmomente der Anilinreste bestimmt. Zieht man letztere vektoriell vom Gesamtmoment ab, so erhalten wir den auf die Polarisation entfallenden Anteil: $(4,85 - 2 \cdot 1,53 \cdot \cos 60^\circ) \cdot 10^{-18} = 3,32 \cdot 10^{-18}$ elst. E. cm. Theoretisch wäre jedoch zu erwarten (C—S in $\text{CS}_2 = 1,54 \text{ \AA}$) $4,8 \cdot 10^{-10}$ elst. E. $\cdot 1,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 7,4 \cdot 10^{-18}$ elst. E. cm. Daraus ergibt sich ein Anteil von $100 \cdot 3,32/7,4 = 45\%$ der ionischen Form bei der Mesomerie von DTH gegenüber 47% bei den substituierten Ketonen.

Nachweis der Bildung von Polysulfiden.

c) *Lichtabsorptionsmessungen.* Die Theorie der Vulkanisationsbeschleunigung von *Bedford* und *Scott*¹¹ setzt beim DTH die Bildung von Salzen und Polysulfiden voraus:



Diese Reaktionsfolge ist jedoch rein hypothetisch, da weder Salze noch Polysulfide bis heute gefaßt werden konnten. Es wurde jedoch versucht, auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen die Bildung solcher Polysulfide in Lösung nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von DTH in Äthanol, Aceton, Pyridin und Anilin mit reinem, aus Toluol umkristallisierten, rhombischen Schwefel bei 20° C gesättigt. Die Durchlässigkeitskurven dieser Lösungen wurden mit denen von Lösungen des Schwefels in den betreffenden reinen Lösungsmitteln verglichen. Diese Kurven erwiesen sich als paarweise identisch, eine Polysulfidbildung hatte also unter diesen Umständen

¹⁰ *Pauling*, The nature of the chemical bond, S. 75, 197. Ithaca. 1945.

¹¹ *Bedford* und *Scott*, Ind. Engng. Chem. **13**, 1034 (1921).

nicht stattgefunden. Dieses Bild ändert sich aber sofort in Gegenwart von Metalloxyden.

1. Lösungen in Äthanol. Gegenwart von CaO, MgO und ZnO ändern die Durchlässigkeitskurven von Lösungen, die mit S gesättigt sind, auch bei Gegenwart von DTH nicht, Polysulfidbildung ist daher ausgeschlossen. Zusatz von KOH erzeugt starke Farbvertiefung, die aber wegen der Entstehung von K_2S_x zu erwarten war. Um den Einfluß von anwesendem DTH zu bestimmen, wurden steigende Mengen von DTH zu Lösungen gegeben, die eine gleichbleibende Menge KOH (0,1 n) enthielten und mit S gesättigt wurden. Die Sättigung mußte bei Luftabschluß erfolgen, da sonst das Ergebnis durch verschiedene Oxydations-

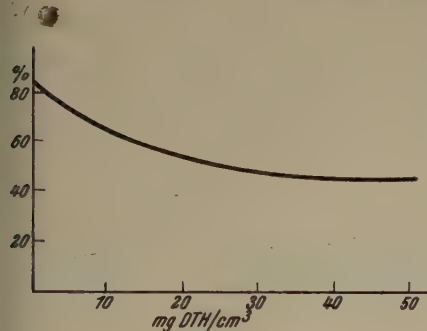


Abb. 4.

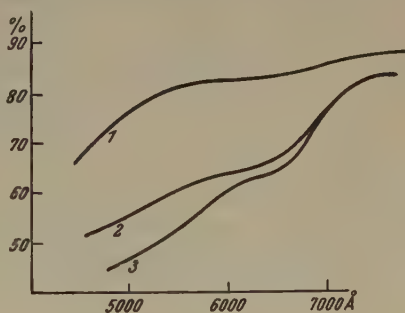


Abb. 5.

produkte gestört worden wäre. Der zur Sättigung bestimmte Schwefel befand sich als Bodenkörper in der Küvette, deren aufgeschliffener Glasdeckel sorgfältig mit Kollodium abgedichtet wurde. Mit steigender DTH-Konzentration stieg auch die des Schwefels (der Polysulfide), und zwar so lange, bis 23 mg DTH = 0,1 m Mole/cem erreicht war, was der Neutralisierung der angewendeten 0,1 n KOH entsprach (DTH = 228).

Bei Erhöhung der DTH-Konzentration über diesen Punkt hinaus ergab sich keine weitere Erhöhung der Absorption. Diese aber tritt sofort ein, wenn zu 0,2 n KOH und dementsprechend 46 mg DTH übergegangen wurde. Abb. 4 gibt die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der DTH-Konzentration für eine Lösung von 0,1 n KOH in Äthanol und eine Wellenlänge von 5000 Å.

2. In Aceton wird keine Erhöhung der Löslichkeit des Schwefels bei Zusatz von Metalloxyden bemerkt.

3. In Pyridin ergibt sich ein merklicher Anstieg der S-Konzentration bei gleichzeitiger Gegenwart von DTH und Metalloxyden. Um die Absorption auf ein verfolgbares Ausmaß zu bringen, wurde die Pyridinlösung mit Benzol im Verhältnis 1 : 1 verdünnt. In Benzol konnte, so

wie in Aceton, kein Effekt beobachtet werden. Folgende Versuche wurden vorgenommen:

a) Die Durchlässigkeitskurve einer bei 20° C gesättigten Lösung von Schwefel in Pyridin-Benzol 1 : 1 wurde ermittelt (Abb. 5/1).

b) Eine Lösung von 10 mg DTH/ccm in Pyridin-Benzol 1 : 1 wurde durch 3 Tage bei 20° C mit ZnO in Berührung gelassen, während dieser Zeit wieder-

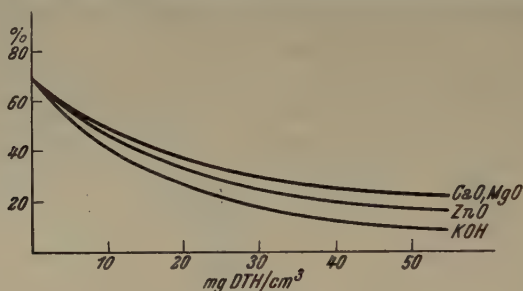


Abb. 6.

holt geschüttelt, dann abfiltriert, hierauf bei 20° C mit Schwefel gesättigt und photometriert (Abb. 5/2).

c) Zu der unter b beschriebenen Lösung wurden weitere 10 mg DTH hinzugefügt und mit Schwefel gesättigt. Die unveränderte Durchlässigkeit zeigte, daß sich kein weiterer Schwefel gelöst hatte.

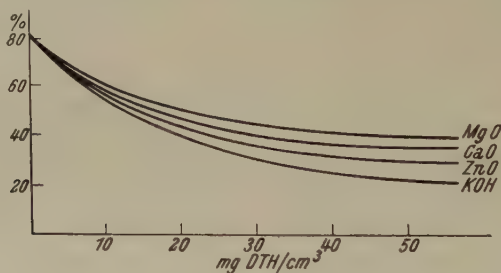


Abb. 7.

d) Eine Lösung von ZnO, wie die unter b beschriebene, aber mit 20 mg DTH/ccm, wurde mit S bei 20° C gesättigt. Verglichen mit b war der S-Gehalt gestiegen.

e) Erhöhung der Konzentration auf 40 mg DTH/ccm unter sonst gleichbleibenden Bedingungen ergab eine weitere Steigerung der S-Konzentration.

f) Wie b, jedoch 60 mg DTH/ccm: Erhöhung der S-Konzentration (Abb. 5/3).

g) Pyridin-Benzol 1 : 1 wurde 3 Tage bei 20° C über ZnO belassen und oftmals geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde mit S gesättigt. Gegenüber a (ges. Lösg. von S in Pyridin-Benzol 1 : 1) war das photometrische Ergebnis unverändert.

Um eventuelle Färbungen durch Nebenreaktionen auszuschließen, wurden die betreffenden Stammlösungen ebenfalls auf ihre Lichtdurchlässigkeit

untersucht, jedoch während der ganzen Versuchsdauer keinerlei Einfluß festgestellt. Die Versuche mit MgO und CaO verliefen analog, der Unterschied war nur quantitativ. Die Versuche mit KOH mußten unter Luftabschluß vorgenommen werden. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen. Die Resultate sind in Abb. 6 zusammengefaßt.

4. Alle vorbeschriebenen Versuche wurden mit Anilin als Lösungsmittel wiederholt. Wie erwartet, ergaben sich die gleichen Erscheinungen wie in Pyridin. Das frisch destillierte Anilin wurde mit Benzol 1:1 verdünnt und behielt so während der gesamten Versuchsdauer seine wasserhelle Farbe, wie ein Blindversuch zeigte. Ein Unterschied gegenüber Pyridin ergab sich insoferne, als im Falle des Anilins das MgO etwas weniger wirksam war als das CaO. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 zusammengestellt.

Zusammenfassung.

Untersucht wurde die Möglichkeit einer Tautomerie sowie die Bildung von Polysulfiden von Diphenylthioharnstoff. Die Ergebnisse sind:

1. DTH bildet in Lösung von Pyridin ein tautomeres Gleichgewicht aus und ist befähigt, als schwache Säure zu reagieren.
2. DTH bildet Polysulfide mit gelöstem Schwefel nur dann, wenn er als Salz vorliegt.
3. Diese Salze bilden sich nur in basischen Lösungsmitteln (Anilin, Pyridin) oder wenn der basische Partner (Oxyd, Hydroxyd) in dem betreffenden Medium löslich ist (z. B. KOH in Äthanol)¹².

¹² Löslichkeit von ZnO in Anilin-DTH-Lösung: *Bedford* und *Winkelmann*, Ind. Engng. Chem. **13**, 32 (1921).

Viskosität und Molekulargewicht makromolekularer Lösungen.

Von

H. Mark, korr. M. d. Österr. Akad. d. Wiss.

Institute of Polymer Research; Polytechnic Institute of Brooklyn,
Brooklyn, N. Y.

(Eingelangt am 19. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Einleitung.

Eine der auffallendsten Erscheinungen lyopniler kolloidaler Lösungen ist ihre hohe Viskosität, die in mannigfaltigen Beziehungen zur Struktur der dispersen Phase steht. Während die Viskosität von Elektrokolloiden durch *Wolfgang Pauli* und seine Schule Förderung und Entwicklung fand, vollzog sich auf dem Gebiete der organischen Kolloide eine interessante Verknüpfung zwischen Viskosität und Molekulargewicht, die in den letzten zwei Jahren einen gewissen Abschluß fand, dessen kurzer Darstellung der vorliegende Beitrag gewidmet ist.

2. Empirische Beziehungen.

*Berl*¹ und *Biltz*² haben früh erkannt, daß zwischen dem Molekulargewicht eines Hochpolymeren und der Viskosität seiner Lösungen eine Beziehung in dem Sinne besteht, daß eine Vergrößerung des ersteren auch eine Erhöhung der letzteren zur Folge hat.

Diese ersten qualitativen Anzeichen für die Existenz einer allgemeinen Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht makromolekularer Lösungen wurden später von *Staudinger*³ in mehrfacher Hinsicht ver-

¹ *E. Berl*, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 5, 82 (1910).

² *W. Biltz*, Z. physik. Chem. 73, 481 (1910); 83, 625, 683 (1913); 91, 705 (1916).

³ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 60. Berlin: Springer-Verlag. 1930.

schärft und ausgebaut. Erstens wies dieser Autor darauf hin, daß es nicht die Viskosität einer hochpolymeren Lösung selbst ist, welche in einfachen Beziehungen zum Molekulargewicht steht, sondern vielmehr die *relative Viskositätszunahme*, die das Lösungsmittel durch die Anwesenheit der gelösten makromolekularen Substanz erfährt. Diese Größe wurde *spezifische Viskositätszunahme* genannt; sie ist gegeben durch

$$\eta_{sp} = \eta_c - \eta_0/\eta_0 = \eta_r - 1. \quad (1)$$

η_0 = Viskosität des reinen Lösungsmittels; η_c = Viskosität einer Lösung von der Konzentration c ; η_r = relative Viskosität; η_{sp} = spezifische Viskosität.

Ferner betonte *Staudinger*, daß man einfache Verhältnisse nur in verdünnten Lösungen erwarten könne und empfahl, alle einschlägigen Messungen im Bereiche kleiner Konzentrationen vorzunehmen. Schließlich zeigte er durch zahlreiche Beobachtungen, daß im Gebiete verdünnter Lösungen die spezifische Viskosität in gewissen Fällen proportional dem Molekulargewicht und der Konzentration der gelösten Substanz ist:

$$\eta_{sp} = K_m M c. \quad (2)$$

Wenn diese *Staudingersche Gleichung* auch später nur als ein Spezialfall einer allgemeinen Beziehung erkannt wurde, so hat ihre Formulierung und Prüfung doch der Entwicklung unseres Verständnisses auf diesem Gebiete in wesentlicher Weise geholfen.

Zu einem gewissen Abschluß gelangte die Formulierung und Definierung der maßgebenden Größen bei Viskositätsmessungen dieser Art durch *Kuhn*⁴, *Kraemer*⁵, *Huggins*⁶ und *Flory*⁷. Sie fanden, daß die spezifische Viskositätszunahme makromolekularer Lösungen selbst im sehr verdünnten Gebiet nicht eine *lineare*, sondern eine *quadratische* Funktion der Konzentration ist und schlugen daher vor, die Größe

$$\eta_{sp}/c = \eta_{red}$$

besonders ins Auge zu fassen, welche *reduzierte Viskositätszunahme* genannt wurde. Sie ist nunmehr über einen Bereich von 0,1 bis zu 1,0% eine *lineare* Funktion der Konzentration und kann daher als

$$\eta_{red} = A + B \cdot c \quad (3)$$

geschrieben werden. Die Werte der beiden Konstanten A und B können leicht aus mehreren (vier oder fünf) Messungen von η_c durch lineare Extrapolation ermittelt werden. A ist der Grenzwert der reduzierten Viskosität für *unendliche* Verdünnung; er wird *Viskositätszahl* genannt⁸.

⁴ W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934); 76, 258 (1936).

⁵ E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. Phys. Chem. 39, 153 (1935).

⁶ M. L. Huggins, J. appl. Physics 10, 700 (1939); 14, 246 (1943).

⁷ P. J. Flory, J. chem. Physics 11, 521 (1943).

⁸ Die englische Bezeichnung „intrinsic viscosity“ ist nicht besonders

Es ist üblich, alle jene Viskositätsmessungen, die nach Gl. (3) ausgewertet werden sollen, im Bereiche unter 0,5% Konzentration durchzuführen, wobei c meist in Gramm Gelöstes pro 100 ml Lösung ausgedrückt wird.

Alle gegenwärtige Erfahrung deutet darauf hin, daß die Viskositätszahl A eine Größe ist, die leicht experimentell bestimmt werden kann und gleichzeitig auch für eine theoretische Analyse geeignet ist; ihre Beziehung zum Molekulargewicht der gelösten polymeren Substanz ist daher von besonderem Interesse.

Im Sinne der obigen Ausführungen nimmt die *Staudinger*-Gleichung die Form an:

$$A = K M. \quad (4)$$

Theoretische Überlegungen, genauere Messungen der Viskosität von Lösungen bekannten Molekulargewichtes und besonders Messungen mit fraktionierten Hochpolymeren führten aber *Houwink*⁹, *Kuhn*⁴ und *Mark*¹⁰ bald zu der Überzeugung, daß (4) nur als Spezialfall einer allgemeinen Beziehung

$$A = K M^a \quad (5)$$

aufzufassen sei, daß man also die beiden Größen K und a benötigt, um eine wirklich gültige Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht herzustellen. Beide Größen hängen von der Temperatur und von der Natur des Lösungsmittels, aber nicht mehr von der Konzentration und von dem Molekulargewicht ab. Es sei hier bemerkt, daß neuerlich Messungen an fraktionierten Präparaten von Celluloseacetat, Polystyrol und Polyisobutylen, die sich über ein sehr weites Gebiet von M erstrecken, darauf hindeuten, daß der Exponent „ a “ nicht gänzlich vom Molekulargewicht unabhängig ist, sondern mit zunehmendem Molekulargewicht langsam abnimmt. Wir wollen uns in diesem Beitrag jedoch im wesentlichen auf jenes (immer noch ziemlich große) Gebiet von M -Werten beschränken, in dem „ a “ eine konstante Größe hat, und gehen daher nun zur Frage der theoretischen Ableitung der Beziehung (5) über.

3. Theoretische Analyse der Viskositätszahl.

Alle Bemühungen einer theoretischen Analyse der Viskosität von Lösungen gehen auf eine Arbeit von *Einstein*¹¹ zurück, in der die Viskositätserhöhung berechnet wurde, welche von starren suspendierten

glücklich gewählt, weil sie den Eindruck erweckt, als ob A eine Viskosität wäre. In Wirklichkeit hat A die Dimension einer reziproken Konzentration und stellt jenes hydrodynamisch wirksame Volumen dar, welches ein Gramm der gelösten Substanz in der Lösung einnimmt.

⁹ *R. Houwink*, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

¹⁰ *H. Mark*, Der feste Körper, S. 103. Leipzig: Hirzel. 1938.

¹¹ *A. Einstein*, Ann. Physik (4), **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

Kugeln in einer Flüssigkeit hervorgebracht wird, wenn die Kugeln groß gegen die Flüssigkeitsmoleküle und klein gegen die Dimensionen der Apparatur sind und wenn die Suspension so verdünnt ist, daß man von gegenseitigen Störungen der Teilchen absehen kann. *Einstein* fand, daß unter diesen Voraussetzungen die spezifische Viskositätserhöhung durch die Gleichung

$$\eta_{sp} = 2,5 \cdot c_v = 2,5 \cdot v/V \quad (6)$$

gegeben ist, wobei c_v die Volumkonzentration der Suspension darstellt. Der Koeffizient 2,5 ist ein *hydrodynamischer Faktor*, der im wesentlichen zum Ausdruck bringt, daß die Reibung an der Oberfläche aller Kugeln der Strömung der Flüssigkeit ein Hindernis entgegensetzt, das 2,5mal ihrem Gesamtvolumen gleichkommt. Das zunächst befremdlich erscheinende Ergebnis, daß die Viskositätserhöhung nur vom Gesamtvolumen v der dispersen Phase und nicht von der Größe der individuellen Teilchen abhängt, ist experimentell von mehreren Autoren, zuletzt besonders von *Eirich*¹² bestätigt worden, der auch mit großer Genauigkeit den Wert 2,5 für den hydrodynamischen Oberflächen-Reibungsfaktor festlegte. Zum besseren Vergleich mit den empirischen Gleichungen des letzten Paragraphen wollen wir c_v in die konventionelle Konzentration c umrechnen und gleichzeitig auf der linken Seite die Viskositätszahl A an Stelle der spezifischen Viskositätserhöhung setzen. Auf diese Weise erhalten wir:

$$A = 0,025 \cdot 4 \pi R^3/3 \cdot 1/M, \quad (7)$$

wobei R den Radius und M die Masse der suspendierten Kugeln mißt. Gl. (7) bringt klar zum Ausdruck, daß A die Dimension einer reziproken Konzentration besitzt und daß der hydrodynamische Koeffizient 2,5 eine dimensionslose Zahl ist, wie er es nach Gl. (6) sein muß. Gleichzeitig läßt Gl. (7) erkennen, daß die Viskositätszahl als aus drei Faktoren bestehend angesehen werden kann, nämlich aus:

1. einem hydrodynamischen Reibungsfaktor;
2. einem Faktor, der das Volumen der dispergierten Teilchen enthält;
3. einem Faktor, der ihr reziprokes Gewicht beinhaltet.

Die Zerlegung von A in diese drei Faktoren wird später die Beschreibung der neueren Entwicklung auf diesem Gebiete erleichtern. Eine solche Entwicklung ist nämlich offensichtlich notwendig, weil die *Einsteinsche* Gleichung in zwei Hinsichten das Verhalten typisch makromolekularer Lösungen nicht richtig wiederzugeben vermag.

1. Nach ihr sollten die Viskositätszahlen aller Lösungen von der Größenordnung 0,025 sein, während die A -Werte hochpolymerer Lösungen im allgemeinen zwischen 0,2 und 4,0 liegen und in manchen Fällen Werte bis 20 und 25 erreicht haben.

¹² *Eirich*, Kolloid-Z. **74**, 276 (1936); **81**, 7 (1937).

2. Da das Gewicht M der suspendierten Kugeln proportional dem Kubus des Radius R ansteigt, ist nach (7) die Viskositätszahl A vom Molekulargewicht unabhängig. Dies widerspricht der empirisch gefundenen Beziehung (5), nach welcher der Exponent „ α “ Werte zwischen 0,50 und 1,4 annehmen kann (vgl. Tabelle 3).

Die Bestrebungen, Gl. (7) an die empirische Beziehung (5) anzugleichen, werden offenbar der Tatsache Rechnung tragen müssen, daß gelöste Makromoleküle nicht mit starren Kugeln von hoher Volumdichte identifiziert werden können und daß daher die beiden Faktoren 2,5 und $4\pi R^3/3$ modifiziert werden müssen. Den ersten Schritt in dieser Richtung unternahm *W. Kuhn*⁴, indem er den Volumsfaktor einer genaueren Analyse unterzog und eine Modifikation vorschlug, die von einer kompakten Kugel zu einem lockeren Knäuel führte. Das Versagen der *Einstein*schen Gleichung im Gebiete kettenförmiger Makromoleküle ist ja nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, welcher großer Unterschied zwischen einem dispergierten Schwefelteilchen oder Öltröpfchen und einem in Lösung befindlichen Kautschuk- oder Polyisobutylmolekül besteht. Die erstgenannten Teilchen sind dichtgepackte, kugelförmige Gebilde, welche das spezifische Gewicht des reinen Schwefels oder Öles haben und um die das Lösungsmittel herumfließen muß, ohne in ihr Inneres eindringen zu können, wenn sie sich in einer Flüssigkeit bewegen. Gelöste Makromoleküle hingegen dürften in vielen Fällen besser als lose rundliche Knäuel regellos gefalteter Kettenmoleküle angesehen werden, die im Laufe ihrer ungleichmäßigen Rotation in einer strömenden Flüssigkeit ein im wesentlichen kugelförmiges Volumen überstreichen, das viel größer ist als das Eigenvolumen jenes dünnen, molekularen Fadens, der das Rückgrat des Knäuels bildet. Wohlbekannte statistische Betrachtungen¹³ führen zu dem Ergebnis, daß der Radius dieses als Kugel gedachten überstrichenen Volumens proportional $\sqrt{M}$, das heißt der Quadratwurzel des Molekulargewichtes gesetzt werden kann, wobei der Proportionalitätsfaktor von der Biegsamkeit der Hauptkette, von der Gegenwart von Verzweigungsstellen und Substituenten, sowie endlich auch vom Lösungsmittel und von der Temperatur, jedoch nicht mehr von der Gesamtlänge der Kette, das heißt vom Molekulargewicht abhängt. Fassen wir all die genannten Einflüsse in einem Faktor F zusammen, der die statistische Faltbarkeit der betrachteten Makromoleküle in einem gegebenen Lösungsmittel bei gegebener Temperatur charakterisiert, so können wir für den effektiven Radius der den Viskositätszuwachs erzeugenden Kugeln setzen:

$$R_e = F \sqrt{M}. \quad (8)$$

¹³ Vgl. *E. Guth* und *H. Mark*, *Mh. Chem.* **65**, 93 (1935); sowie *W. Kuhn*, *Anm.* 4.

W. Kuhn, der die hier kurz angedeuteten Verhältnisse in einer Reihe wichtiger Veröffentlichungen ausführlich besprochen hat, führte nun R_e in Gl. (7) an Stelle von R ein und erhielt

$$\begin{aligned} A &= 0,025 \cdot 4 \pi R_e^3 / 3 \cdot 1/M \\ &= 0,025 \cdot 4 \pi / 3 \cdot F^3 \cdot M^{1/2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Je nach der Biegsamkeit der Kettenmoleküle nimmt R_e Werte an, die fünf- bis zehnmal so groß sind als die entsprechenden Werte von R . Dies macht das effektive überstrichene Volumen 100- bis 1000mal größer als früher und gibt für die Viskositätszahl Werte zwischen 2,5 und 25, was mit den Beobachtungen gut übereinstimmt. Die Kuhnsche Einführung von R_e anstatt R bringt daher zwei wichtige Verbesserungen der Theorie:

1. Die Viskositätszahl bekommt die vom Experiment geforderte Größenordnung und

2. die Viskositätszahl wird abhängig vom Molekulargewicht.

Noch nicht völlig befriedigend ist allerdings die Art dieser Abhängigkeit, indem die Kuhnsche Rechnung $M^{1/2}$ ergibt, während experimentell für den Exponenten „ a “ Werte zwischen 0,5 und 1,4 gefunden wurden. Den Ausgangspunkt für die Weiterentwicklung der Theorie, die durch Kramers¹⁴, Kirkwood¹⁵, Debye¹⁶, Brinkman¹⁷ und W. Kuhn¹⁸ selbst erfolgte, bildete die Erkenntnis, daß die Ersetzung von R durch R_e , die von Gl. (6) zu Gl. (7) führt, nur den Volumsfaktor betrifft und den hydrodynamischen Faktor 0,025 unverändert von der Einstein-Theorie fester starrer Kugeln übernimmt. Dieser Faktor beschreibt, wie schon erwähnt, die Verwandlung mechanischer Strömungsenergie in Wärme infolge der Reibung, die an den einzelnen Oberflächenelementen der von der Strömung mitgeführten Kugel stattfindet. Er ist offenbar völlig am Platze, wenn das Lösungsmittel nicht in die Teilchen eindringen kann; aber es ist von vorneherein zu erwarten, daß beim Vorliegen eines losen Knäuels Reibung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Molekül nicht nur an der Oberfläche der überstrichenen Kugel mit dem Radius R_e , sondern auch in ihrem Innern mit den verschiedenen gefalteten Segmenten der langen Kette stattfindet. Für ein solches „völlig durchspültes“ Knäuel kann daher der Einsteinsche Faktor 0,025 nicht einfach übernommen, sondern muß durch einen neuen hydrodynamischen Faktor ersetzt werden, welcher der Energiezerstreuung im Innern des mit-

¹⁴ H. A. Kramers, J. chem. Physics 14, 415 (1946).

¹⁵ G. J. Kirkwood, J. chem. Physics 14, 180, 347 (1946).

¹⁶ P. Debye, J. chem. Physics 14, 636 (1946).

¹⁷ A. C. Brinkman, Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Amsterdam 50, Nr. 6 (1947).

¹⁸ W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. chim. Acta 26, 1394 (1943).

geführten Knäuels Rechnung trägt. Dieser Schritt ist von den vorher genannten Autoren durchgeführt worden. Im Falle völliger Durchspülung und gänzlicher Regellosigkeit des Knäuels erhält man an Stelle von 0,025 eine *hydrodynamische Funktion* Φ , die von der Biegsamkeit der Makromoleküle abhängt und proportional der Quadratwurzel des Molekulargewichtes ansteigt. An Stelle von (9) können wir nun schreiben:

$$A = \Phi \cdot 4\pi/3 \cdot F^3 \cdot M. \quad (10)$$

Die vereinigten Faktoren $4\pi/3 \cdot \Phi \cdot F^3$ hängen wieder von der inneren Beweglichkeit der Makromoleküle, vom Lösungsmittel und von der Temperatur, nicht aber mehr vom Molekulargewicht ab. Die Abhängigkeit von diesem ist eine direkte Proportionalität, was der *Staudingerschen* Gleichung entspricht, aber der vom Experiment geforderten Beziehung (5) nicht besser Genüge tut, als die *Kuhnsche* Gleichung (9). Offenbar ist die Theorie in der bisher geschilderten Form noch nicht elastisch genug, um einen von System zu System veränderlichen Exponenten „ a “ wiederzugeben. Eine Erweiterung in dieser Richtung wurde aber unlängst in etwas verschiedener Weise von drei Seiten in Angriff genommen:

Debye und *Bueche*¹⁹ nahmen eine Veränderung der *hydrodynamischen Funktion* Φ in dem Sinne vor, daß sie auch eine nur *teilweise* Durchspülung der molekularen Knäuel in Betracht zogen.

*Flory*²⁰ und *Hermans*²¹ berücksichtigten, daß bei höherem Molekulargewicht der effektive Radius der Molekülknäuel durch die Volumbeanspruchung der einzelnen Segmente eine Vergrößerung erfährt und modifizierten den *Volumsfaktor* $4\pi/3 \cdot R^3$.

Kirkwood und *Riseman*²² endlich unterzogen das ganze Problem einer tiefgreifenden Analyse und gelangten zu sehr allgemeinen Formeln, in denen die einfache Trennung in hydrodynamische und molekulare Beiträge nicht mehr beibehalten wird und die einen hohen Grad von Anpassungsfähigkeit besitzen, ohne neue empirische Konstanten einzuführen.

Debye und *Bueche*¹⁹ machen darauf aufmerksam, daß die effektive Dichte eines von der Flüssigkeit mitgeführten Molekülknäuels im Zentrum am größten sein und nach der Oberfläche zu allmählich abnehmen wird; sie folgern daraus, daß das Lösungsmittel das mitgeführte Teilchen nicht überall gleichmäßig, sondern an der Oberfläche völlig, im Innern aber immer weniger durchspülen wird. Man kann daher eine Länge L definieren, die angibt, bis zu welcher Tiefe die Flüssigkeit frei in das von ihr mitgeführte Teilchen eindringen kann. Das Verhältnis des effektiven

¹⁹ *P. Debye* und *A. M. Bueche*, J. chem. Physics **16**, 573 (1948).

²⁰ *P. J. Flory*, J. chem. Physics **17**, 303 (1949).

²¹ *J. J. Hermans*, im Erscheinen begriffen.

²² *J. G. Kirkwood* und *J. Riseman*, J. chem. Physics **16**, 565 (1948).

Radius R_e zu L wurde das *Abschirmungsverhältnis* genannt; seine Größe ist von der Natur des Molekülknäuels und des Lösungsmittels abhängig und stellt uns jenen zweiten Parameter zur Verfügung, der für die Angleichung an die zweikonstantige Formel (5) nötig ist. Nennen wir das Abschirmungsverhältnis $R_e/L = \sigma$, so kann das Ergebnis der Analyse von *Debye* und *Bueche* im Anschluß an die früheren Gleichungen geschrieben werden:

$$A = \Phi(\sigma) \cdot 4\pi R_e^3/3 \cdot 1/M, \quad (11)$$

wobei die neue hydrodynamische Funktion $\Phi(\sigma)$ durch

$$\Phi(\sigma) = (1 + 3/\sigma^2 - 3/\sigma \coth \sigma) / [1 + 10\sigma^2 \cdot (1 + 3/\sigma^2) - 3/\sigma \cdot \coth \sigma] \quad (12)$$

gegeben ist. Für schwache Abschirmung, das heißt für kleine Werte von σ (große Eindringungstiefe L) kann $\Phi(\sigma)$ angenähert werden durch

$$\Phi(\sigma) = \sigma^2/10 \cdot (1 - 2/35 \cdot \sigma^2 + \dots). \quad (13)$$

Setzt man dies in (11) ein, so erhält man eine Beziehung, die sich von Gl. (10) nur durch einen numerischen Faktor unterscheidet und Proportionalität von A mit $M^{1,0}$ ergibt. Dies ist der bereits besprochene Grenzfall, der von *Brinkman*, *Debye*, *Hermans*, *Kirkwood*, *Kramers* und *Kuhn* behandelt wurde (vgl. S. 145). Für große Werte von σ , das heißt für geringe Eindringungstiefe und daher starke Abschirmung kann $\Phi(\sigma)$ ersetzt werden durch

$$\Phi(\sigma) = 5/2 (1 - 3/\sigma + \dots). \quad (14)$$

Einsetzen in (11) ergibt jetzt

$$A = 0,025 \cdot 4\pi R_e^3/3 \cdot 1/M.$$

Das ist nichts anderes als die *Einsteinsche* Gleichung mit der *Kuhnschen* Verbesserung, die offenbar bei sehr dichter Packung der Molekülknäuel, das heißt bei *sehr* starker Abschirmung, als zweiter Grenzfall herauskommen muß und die Proportionalität von A mit $M^{0,5}$ ergibt. Die *Debye-Buechesche* Theorie bringt also zum Ausdruck, daß die Viskositätszahl frei durchspülter Makromoleküle proportional $M^{1,0}$ sein und daß der Exponent „ a “ allmählich beim Übergang zu höheren Molekulargewichten von 1,0 zu 0,5 herabsinken soll. Tabelle 1 gibt einige Werte von $\Phi(\sigma)$ und „ a “ für verschiedene Abschirmungsverhältnisse.

Die *Debye-Bueche-Rechnung* zielt auf eine Verbesserung der hydrodynamischen Strömungsfunktion hin und erreicht einen veränderlichen Exponenten durch Einführung der plausiblen Annahme teilweiser Durchspülung.

Auf ganz anderem Wege hat neuerdings *Flory*²⁰ die von der Erfahrung geforderte Veränderlichkeit des Exponenten „ a “ zum Ausdruck gebracht und durch eingehende Messungen an Polyisobutylen ge-

prüft²³. Er weist zunächst darauf hin, daß für *biegsame* Kettenmoleküle in mäßig guten Lösungsmitteln die „ α “-Werte der Gl. (5) in dem verhältnismäßig engen Bereich zwischen 0,6 und 0,8 liegen und daß diese Werte für den Exponenten in einfacher Weise erreicht werden können, wenn man die *Debyesche* Gleichung (10) zugrunde legt und berücksichtigt,

Tabelle 1. $\Phi(\sigma)$ und „ α “ für verschiedene Werte von σ .

σ	$\Phi(\sigma)$	α
0	0	1,0
2	0,327	0,910
5	1,07	0,731
10	1,70	0,611
20	2,10	0,549
	2,50	0,500

daß die einzelnen Segmente des gefalteten Makromoleküls ein gewisses *Eigenvolumen* besitzen, welches die Lokalisierung späterer Teile des Moleküls einschränkt und daher, ähnlich wie bei der *van der Waalsschen* Volumskorrektur b , ein *Anschwellen* des von dem Molekülknäuel beanspruchten Volumens zur Folge hat. *Flory* führt diesen Effekt in Gl. (11) mit Hilfe eines *Expansionsfaktors* α ein:

$$A = \Phi \cdot 4\pi R_e^3/3 \cdot \alpha^3 \cdot 1/M; \quad (15)$$

seine Korrektur bezieht sich also nicht, wie die von *Debye-Bueche* und *Kirkwood-Riseman*, auf die hydrodynamische Funktion Φ , die von den früheren Autoren einfach übernommen wird, sondern auf das effektive Volumen des geknäuelten Makromoleküls, dem an Stelle von R_e ein „expandierter“ Radius αR_e zugeschrieben wird. Den Hauptteil der Theorie bildet die Berechnung von α ; statistische Betrachtungen einer aus Segmenten von endlichem Volumen bestehenden Kette führen zu dem Ausdruck:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C (1 - 2 B V/R T) \cdot M^{1/2}. \quad (16)$$

Hierin ist C eine Konstante, die für ein gegebenes Polymeres nur wenig vom Lösungsmittel, Temperatur und Molekulargewicht abhängt, B ist die osmotische Steigungskonstante, V das Molvolumen des Lösungsmittel und M das Molekulargewicht des Polymeren. Hat man nun z. B. mehrere Fraktionen eines Polymeren von bekanntem Molekulargewicht M in einem Lösungsmittel, für das V und B bekannt sind, und kennt man eine größere Zahl von A -Werten für diese Fraktionen bei mehreren Temperaturen, dann kann man die Gl. (15) und (16) für zwei zusammengehörige A - und M -Werte hinschreiben und für die beiden unbekannten α und C lösen. Sind diese Parameter einmal für ein gegebenes System Lösungsmittel—Polymeres aus zwei Punkten bestimmt, dann verlangt die Theorie, daß auch alle anderen Punkte über den ganzen Molekulargewichts- und Temperaturbereich durch (15) und (16) richtig wiedergegeben werden. In der Tat ist es *Fox* und *Flory* gelungen, auf diese Weise die Viskositätszahlen von etwa 20 Polyisobutylenfraktionen, die sich von $M = 1000$

²³ T. G. Fox und P. J. Flory, J. Phys. Chem. **53**, 197 (1949).

bis $M = 1500000$ erstreckten, im Temperaturbereich von -10°C bis $+90^{\circ}\text{C}$ in vier Lösungsmitteln in bemerkenswerter Weise wiederzugeben.

Die jüngste und wahrscheinlich tiefstgreifende Analyse der Viskositätszahl haben *Kirkwood* und *Riseman*^{15, 22} unternommen; sie konzentrieren ihre Bemühungen ebenso wie *Debye* und *Bueche* auf die Berechnung einer besseren hydrodynamischen Widerstandsfunktion eines losen Molekülknäuels mit dem effektiven Radius R_e und legen das Hauptgewicht auf die Berücksichtigung der gegenseitigen hydrodynamischen Beeinflussung benachbarter Kettenelemente.

Unter Verwendung von Methoden, die von *Hermans*, *Kramers* und *Kirkwood* ausgearbeitet wurden, gelangen sie zu folgendem Ausdruck für die Viskositätszahl:

$$A = F(M^{1/2} \lambda) \cdot 4 \pi R_e^3 / 3 \cdot 1/M. \quad (17)$$

Der Parameter λ enthält nur Größen, die vom Molekulargewicht und der Konzentration nicht mehr abhängen, wie: die Länge der statistischen Kettenelemente, die Viskosität des reinen Lösungsmittels usw.; die Funktion F bringt die Abhängigkeit der gegenseitigen Beeinflussung benachbarter Kettenelemente von ihrer eigenen Größe und vom Molekulargewicht zum Ausdruck; sie ist maßgebend für die Größe des Exponenten in Gl. (5). Tabelle 2 enthält einige Werte des Argumentes $x = M^{1/2} \cdot \lambda$ und die dazugehörigen Werte von $F(x)$ und „ a “.

Wie die Tabelle 2 zeigt, liefert die *Kirkwood-Risemansche* Theorie für „ a “ ebenso wie die *Debye-Buecheschen* Werte im Bereiche von 1,0 bis 0,5, wenn die Kettenlänge der untersuchten Makromoleküle ansteigt. Dies bedeutet eine Abwärtskrümmung der Kurve im $\log A - \log M$ -Diagramm im Gebiete größerer M -Werte. Solche Abweichungen von der Geraden sind in der Tat unlängst experimentell festgestellt worden²⁴, doch reicht zur Zeit weder die Zahl der gemessenen Punkte, noch die Genauigkeit jedes einzelnen dazu aus, um zwischen den beiden Theorien zu entscheiden.

Keine der hier kurz beschriebenen Theorien ist in der Lage, quantitativ das Vorkommen von Exponenten über Eins zu erklären, doch weisen alle in dieselbe Richtung für eine solche Erklärung. Wenn nämlich die Knäuelung der gelösten Makromoleküle nicht regellos ist, sondern wegen gewisser innerer Steifheit starke Abweichung von

Tabelle 2. $F(x)$ und „ a “ für verschiedene Werte von x .

x	$F(x)$	a
0	1,0	1,000
0,5	0,717	0,862
1,0	0,564	0,791
2,0	0,400	0,715
3,0	0,312	0,674
5,0	0,218	0,632
20,0	0,070	0,562
	0	0,500

²⁴ *W. J. Badgley* und *H. Mark*, *Frontiers in Chemistry*; Vol. VI; Interscience Publishing Company. New York 1948.

isotroper Kugelform zeigt, dann ist die *Einsteinsche* Rechnung als Ausgangspunkt nicht mehr geeignet und man muß die Mitführung eines Rotationsellipsoids und seine Durchströmung von der Flüssigkeit betrachten. Dies ist bisher noch nicht quantitativ durchgeführt worden, doch zeigen frühere Rechnungen mit stäbchenförmigen Teilchen, daß hierbei Werte des Exponenten zwischen 1,0 und 1,5 zu erwarten sind²⁵. Wahrscheinlich können in dieser Weise jene hohen „ a “-Werte erklärt werden, die für Amylose und andere Polymere gefunden worden sind. Tabelle 3 stellt einige von ihnen mit einer Reihe anderer vielgebrauchter Werte für K und a zusammen.

Tabelle 3. Werte von K und a der Gl. (5) für verschiedene makromolekulare Lösungen.

System	Temperatur °C	K	a
Cellulose in Cuprammoniak	25	$0,85 \times 10^{-4}$	0,81
Celluloseacetat in Aceton	25	1,49	0,82
Celluloseacetat-butyrat in Aceton	25	1,37	0,83
Amylose in Äthylendiamin	—	—	1,5
Pektinsäure in NaCl-Lösung	25	0,014	1,35
Polyisobutylen in Diisobutylen	20	3,60	0,64
Kautschuk in Toluol	25	5,02	0,67
Polystyrol in Toluol	30	3,7	0,62
Polyvinylacetat in Aceton	25	1,88	0,69
Polyvinylalkohol in Wasser	50	5,9	0,67

²⁵ A. J. Goldberg, W. P. Hohenstein und H. Mark, J. Polymer Sci. **2**, 503 (1947). — H. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye und J. R. McCarthney, J. chem. Physics **14**, 687 (1946).

Über die Auflösung der Cellulose in organischen Lösungsmitteln.

Von

Kurt H. Meyer, M. Studer und A. J. A. van der Wyk.

Aus dem Laboratorium für organische und anorganische Chemie der Universität Genf.

(Eingelangt am 19. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Während Cellulose in wäßrigen Lösungen verschiedener Elektrolyte, nämlich gewisser Salze $[\text{Ca}(\text{SCN})_2]$, Säuren (H_3PO_4) oder Basen (Kuoxam, alkylierter Ammoniumbasen) löslich ist, sind nur wenig Angaben über Löslichkeit der Cellulose in organischen Medien zu finden. Nach D. R. P. 408821¹ löst sich Cellulose in einer Mischung von Pyridin-Chloral auf; im E. P. 359249² wird die Auflösung von Cellulose in Pyridin-Benzylchlorid erwähnt.

Wir haben das Problem der Auflösung der Cellulose in organischen Solventien in Angriff genommen und berichten im folgenden über die bisher erreichten Resultate.

Der Einfluß der Kristallinität auf die Löslichkeit.

Da wir bei Nacharbeitung des D. R. P. 408821 fanden, daß sich nicht alle Cellulosepräparate in Pyridin-Chloral lösen, untersuchten wir zunächst den Einfluß der Kristallinität.

Zu diesem Zwecke stellten wir auf folgende Weise amorphe Cellulose her. In Anlehnung an Lottermoser³ und Bungenberg de Jong⁴ wurde Lintrazellstoff (ein schwedischer Sulfitzellstoff, geeignet für Kunstseidenfabrikation) in Kupferoxydammoniak (enthaltend 15 g Cu, 200 g NH_3

¹ D. R. P. 408821, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Erfinder: K. H. Meyer und W. Ruppel.

² E. P. 359249, Ges. f. Chem. Ind. in Basel, Chem. Zbl. 1933 I, 534.

³ Lottermoser, Kolloid-Z. 83, 180 (1938).

⁴ Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem. 130 (Cohen-Festband), 205 (1927). — P. H. Hermans, Kolloid-Z. 81, 321 (1937).

und 2 g Rohrzucker pro Liter) gelöst und die Lösung durch eine Kapillare von 15 mm Länge und 1,8 mm Weite durch Stickstoff unter einem Überdruck von 70 cm Wassersäule in 8%ige wäßrige Essigsäure eingepreßt. Der so gewonnene Faden ist praktisch isotrop. Die Fäden wurden gewaschen und erschöpfend elektrodialysiert; sie behalten, wenn unter destilliertem Wasser bei 3° aufbewahrt, ihre Eigenschaften während einiger Wochen unverändert bei. Das abfiltrierte Material enthält ungefähr 1500% Wasser; dasselbe wurde durch Pyridin vollständig verdrängt. Bei Zusatz von Chloral löst sich dann die Cellulose zu einer viskosen, klaren Lösung auf. Nicht umgefällter Lintrazellstoff ist dagegen in Pyridin-Chloral unlöslich. Man wird dies verschiedene Verhalten dem Unterschied in der Kristallinität zuschreiben; denn es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß ein und dieselbe Substanz im kristallisierten Zustande weniger löslich ist als im amorphen Zustande, da beim Lösen eines Kristalls die Gitterenergie überwunden werden muß.

Wir finden nun, daß bei der umgefällten Cellulose aus Lintrazellstoff bereits eine kaum nachweisbare Kristallisation die Lösung verhindert und nur begrenzte Quellung zuläßt. Werden nämlich die amorphen Fäden durch Evakuieren getrocknet (wonach sie im Röntgenlicht nur ganz wenige und sehr undeutliche Kristallinterferenzen zeigen), so werden sie unlöslich und quellen nur noch. Der gleiche Erfolg wird erreicht, wenn die nassen Fäden mit fester Kohlensäure gefroren werden und das Eis bei — 3° wegsublimiert wird. Kurzes Pressen der feuchten Cellulose macht sie nicht unlöslich, wohl aber längeres Verbleiben (mehr als 1 Stunde) in der Presse. Da andere Netzbindungen als kristalline Bereiche sich beim Trocknen oder Pressen nicht ausbilden können, so müssen wir die Ursache der Unlöslichkeit in letzteren sehen. Wir haben also im Verschwinden der Löslichkeit eines feuchten Cellulosepräparats ein sehr empfindliches Anzeichen des Beginnes der Kristallisation. Durch Erhitzen auf 130° mit Wasser wird die Löslichkeit der amorphen Cellulose nicht verändert.

Einfluß des Molekulargewichtes auf die Löslichkeit.

Zum Unterschied von der Cellulose aus Lintrazellstoff gelingt es nicht, auf gleiche Weise umgefällte Cellulose aus Baumwolle (Moarade Baumwolle, nach der bei *Dorée* zu findenden Standardmethode⁵ gereinigt) in Pyridin-Chloral aufzulösen. Der Grund für den Unterschied kann nur die Verschiedenheit des Molekulargewichtes sein; technischer Holzzellstoff hat nämlich nach *Gralén*⁶ ein mittleres Molekulargewicht von 500000 (DP 3000), während Baumwollcellulose ein Molekulargewicht von 1800000 besitzt.

⁵ Ch. Dorré, The Methods of Cellulose Chemistry, S. 4. 1933.

⁶ N. Gralén, Dissertation, Upsala 1944.

Andere rein organische Lösungsmittelgemische.

Wir haben weiter eine Anzahl anderer Lösungsmittelgemische auf ihr Auflösungsvermögen gegenüber amorpher Cellulose geprüft. Bei Verwendung von Chinolin wurde zunächst das Wasser des Systems Wasser-Cellulose durch Methanol, dann letzteres durch Chinolin verdrängt. Die amorphe Cellulose wurde einige Minuten mit dem Gemisch (eventuell unter schwachem Erwärmen) durchgeknetet. Falls nicht klare Auflösung eintritt, wird durch Mikrofilter G 3 filtriert und das Filtrat auf Anwesenheit von Cellulose durch Zusatz von Methanol geprüft. Keine Lösung wurde erreicht mit Mischungen von Pyridin oder Chinolin einerseits und Gallussäure, Pikrinsäure, Pikraminsäure, Phenylhydrazin, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin oder Formamid andererseits. Dagegen waren die in folgender Tabelle 1 angegebenen Mischungen wirksam:

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Verhalten der amorphen Cellulose aus	
	Lintra	Baumwolle
Pyridin-Chloral	löslich	unlöslich
„ Resorcin	„	„
„ Hydrochinon	„	„
„ Pyrogallol	„	„
Chinolin-Chloral	„	teilweise löslich
„ Resorcin	„	löslich
„ Hydrochinon	„	teilweise löslich
„ Pyrogallol	„	„ „

Der Chemismus der Auflösung liegt bei Chloral wohl klar. Chloral bildet bekanntlich mit Alkoholen acetalartige Verbindungen nach:



Die Cellulose dürfte ebenfalls solche Additionsverbindungen bilden, die sich in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Pyridin, auflösen. Diese Auffassung wird auch durch folgenden Versuch nahegelegt: Fällt man die viskose Lösung in Pyridin-Chloral mit Methanol und trocknet, so enthält das getrocknete Produkt kein Pyridin, wohl aber beträchtliche Mengen gebundenes Chloral, das sich durch Wasser abspalten läßt.

Durch Ausfällen mit Xylol wurde ein flockiges Produkt erhalten, das nach dem Trocknen 38,6% Cl und 1,9% N enthielt und danach aus zirka 70% der Verbindung Chloral-Cellulose (1 Chloral je Glucose-rest) und 30% der Verbindung Chloral-Pyridin bestand.

Bei der Auflösung im Gemisch Pyridin-Polyphenol spielen wahrscheinlich Anziehungskräfte zwischen den alkoholischen und den phenolischen Hydroxylgruppen mit. Daß sie existieren, läßt sich aus der

erheblichen Wärmeabgabe schließen, die Phenole beim Mischen mit Polyalkoholen zeigen.

Lösungen von Salzen in Pyridin und Chinolin als Lösungsmittel für Cellulose.

Wir finden, daß eine Reihe von Salzen, die in konz. wäßriger Lösung Cellulose aufquellen und unter starkem Abbau lösen, viel bessere Löser für Cellulose sind, falls sie in Pyridin oder Chinolin gelöst sind.

Amorphe Cellulose aus Lintrafaser löste sich zu einer hochviskosen, anscheinend stabilen Lösung in folgenden Gemischen: Pyridin-LiCl, Chinolin-LiCl, Pyridin-LiBr, Chinolin-LiBr, Pyridin-LiJ, Chinolin-LiJ, Pyridin-Ca(CNS)₂. Amorphe Cellulose aus Baumwolle löste sich nur in Pyridin-LiBr, Chinolin Ca(CNS)₂ und Chinolin Ca(CNS)₂. Native, nicht ungefällte Cellulose löste sich in keinem Fall.

Pyridin oder Chinolinlösungen von KCNS oder CaCl₂ lösten merkwürdigerweise nicht einmal amorphe Cellulose aus Lintra, obwohl die Auflösung von Cellulose in wäßrigen Lösungen dieser Salze, allerdings unter erheblichem Abbau, bekannt ist. Auch die von uns benutzten amorphen Cellulosen ließen sich in keiner wäßrigen Lösung der oben-erwähnten Li- oder Ca-Salze auflösen, ohne einer weitgehenden Hydrolyse zu unterliegen.

Die Erhöhung des Lösungsvermögens der Elektrolyte in Pyridin oder Chinolin gegenüber ihrem Verhalten in Wasser läßt sich wohl auf die geringe Anziehung der Ionen durch die organischen Substanzen zurückführen, wodurch die Bildung ionogener Komplexe mit den OH-Gruppen der Cellulose begünstigt wird. Die Spezifität der Wirkung der Elektrolyte zeigt aber, daß eine rein elektrostatische Theorie nicht ausreicht, um die Erscheinungen zu erklären.

Volumetrische Mikroanalyse des Iridiums.

Von

G. Milazzo und L. Paoloni.

Istituto Superiore di Sanità, Rom.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹ berichtete einer von uns, daß die Goldmikroanalyse mittels einer titrierten Hydrochinonlösung mit o-Dianisidin als Indikator in Gegenwart von Iridium nicht ausführbar sei. Weitere Versuche mit einer goldfreien Iridiumlösung zeigten andererseits, daß ein direktes Verhältnis zwischen dem verbrauchten Volumen der Hydrochinonlösung und dem Volumen der Iridiumlösung vorliegt. Diese Beobachtung brachte uns auf die Vermutung, daß die Bestimmungsmethode für Gold auf Iridium übertragbar sei. Man konnte so hoffen, einen bemerkenswerten Fortschritt in der noch immer schwierigen Analyse der Platinmetalle zu erzielen.

Für die Iridiumanalyse sind schon verschiedene Methoden bekannt: 1. gravimetrische, welche jedoch die schwer auszuführende quantitative Abscheidung von den anderen Platinmetallen und außerdem eine Menge von mindestens 10 mg erfordern, damit der Wägefehler in Prozenten nicht zu groß wird²; 2. physikochemische Methoden: spektrographische³ und

¹ G. Milazzo, *Anal. Chim. Acta* **3**, 126 (1949).

² Vgl. z. B. *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. II, 8. Aufl., S. 1548. Berlin: Springer-Verlag. 1932. — R. Gilchrist, *J. Res. nat. Bur. Standards* **20**, 745 (1938). — R. Gilchrist und E. Wichers, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2565 (1935). — L. Moser und H. Hackhofer, *Mh. Chem.* **59**, 44 (1932).

³ Vgl. z. B. A. R. Raper und D. F. Withers, *Collected Papers on Metallurgical Analysis by the Spectrograph* 1945, 144, aus: *Chem. Abstr.* **40**, 5663 (1946). — J. M. Lopez de Azcona und P. Pardo, *Spectrochim. Acta* **2**, 185 (1942). — P. Pardo, *Anal. fis. quim.* **37**, 321 (1941), aus: *Chem. Abstr.* **37**, 49 (1943).

potentiometrische⁴; sie sind jedoch langwierig und verlangen eine komplizierte, teure und nicht leicht zu behandelnde Apparatur.

Es sollte eine Bestimmungsmethode des Iridiums ausgearbeitet werden, die derjenigen des Goldes analog und gleichzeitig imstande ist, gute Resultate mit einfachen Mitteln zu erzielen. Dabei sind die folgenden Probleme zu lösen:

Erstens muß man feststellen, bis zu welcher Oxydationsstufe das vierwertige Iridium reduziert wird und ob und unter welchen Bedingungen die Reduktion quantitativ und in reproduzierbarer Weise verläuft. Zweitens muß man die Aufschlußbedingungen des metallischen, reinen oder mit anderen Metallen legierten Iridiums (in der Größenordnung von mg oder Zehntel mg) untersuchen, um es quantitativ und vierwertig in Lösung bringen zu können.

Als Ausgangspunkt der Lösung des ersten Problems dienten, außer der vorerwähnten Beobachtung bei der Goldanalyse, die Arbeiten von *Grynberg* und Mitarbeitern⁴. Daraus ergibt sich, daß die potentiometrische Bestimmung des als komplexes Anion IrCl_6^{2-} gelösten vierwertigen Iridiums durch Reduktion zu dreiwertigem möglich ist. Als Reduktionsmittel können titrierte Lösungen von Kaliumferrocyanid, Ferroammoniumsulfat, Kupferchlorür oder Titantrichlorid gebraucht werden; andererseits kann das Anion IrCl_6^{3-} potentiometrisch mittels einer titrierten Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden. Es war daher sehr wahrscheinlich, daß dieselbe Reduktionsreaktion quantitativ mittels titrierter Hydrochinonlösung stattfinden kann. Da das Standardpotential des Systems $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{3-}$ etwa 1 V ist, mußte es möglich sein, das o-Dianisidin als Indikator zu gebrauchen.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde aus technischem Iridium (das beträchtliche Mengen von Rh und Pt enthielt) Ammoniumchloroiridat dargestellt, das nach der Methode von *Sho-Chow Woo* und *Yost*⁴ weiter gereinigt wurde. Die gravimetrische Analyse dieses Chloroiridats (durch Reduktion im Wasserstoffstrom und Abkühlung im Kohlensäurestrom) ergab einen Gehalt an Iridium, der dem theoretischen entsprach. Die spektrographische Analyse⁵ hat weiter gezeigt, daß diese Methode gute Resultate

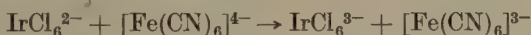
⁴ Vgl. z. B. *D. I. Ryabchikow* und *J. V. Nersesova*, Ann. Secteur platine Inst. chim. génér. URSS. **18**, 100 (1945), aus: Chem. Abstr. **41**, 5813 (1947). — *A. A. Grynberg*, *E. A. Maksimuk* und *B. V. Ptjzyn*, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. **51**, 687 (1946), aus: Chem. Abstr. **41**, 1949 (1947). — *M. P. Kozyar*, Chem. Abstr. **36**, 1866 (1942). — *A. A. Grynberg* und *J. L. Michelis*, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. **1936 II**, 179, aus: Chem. Zbl. **1937 I**, 1210. — *A. A. Grynberg* und *B. W. Ptjzyn*, Chem. Zbl. **1935 I**, 1743. — *Sho-Chow Woo* und *D. M. Yost*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 884 (1931).

⁵ Wir möchten hier auch unseren wärmsten Dank Herrn Prof. *A. Gatterer* der Vatikanischen Sternwarte ausdrücken; durch sein Entgegenkommen wurde der spektrographische Vergleich unserer Produkte mit seinen reinen Vergleichselektroden ermöglicht.

liefert. Aus dem Bogenspektrum kann man ersehen, daß das Rhodium vollständig entfernt worden ist, während einige Pt-Linien zeigen, daß die zurückgebliebene Platinmenge schätzungsweise unter 0,1% liegt.

Von diesem Produkt ausgehend, wurden verschiedene Lösungen von bekanntem Iridiumgehalt vorbereitet, welche dann potentiometrisch mit titrierter Kaliumferrocyanidlösung und darnach mit titrierter Kaliumpermanganatlösung analysiert wurden. Eine andere Reihe von Lösungen wurde mit Kaliumferrocyanid bzw. mit Hydrochinon und o-Dianisidin als Indikator titriert. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der betreffenden Bestimmungen wiedergegeben. Es wird angenommen, daß die folgenden analytischen Reaktionen stattfinden.

1. Reduktion mit $K_4[Fe(CN)_6]$:



2. Reduktion mit Hydrochinon:



3. Oxydation mit $KMnO_4$:



Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind Mittelwerte verschiedener Bestimmungen, die unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden.

Bevor wir die Ergebnisse, welche in der Tabelle 1 enthalten sind, eingehender besprechen, soll zuerst die endgültige Analysenmethode beschrieben werden.

a) *Potentiometrische Titrationen.* Die Iridiumlösung wird mit einer Salzsäurelösung bzw. einer Mischung aus Lösungen von Salzsäure und Natriumacetat (pH zwischen 0,5 und 1,0) auf 25 ccm verdünnt und dann mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid (0,005 n) titriert⁶. Nach Beendigung der Reduktion gibt man einen kleinen Überschuß der Reduktionslösung zu und titriert mit Kaliumpermanganat (0,005 n).

Es ist nicht ratsam, mit Schwefelsäure anzusäuern, weil die Potentialsprünge an Steilheit verlieren und sich außerdem das Potential der Indikator-elektrode in Schwefelsäurelösung viel langsamer einstellt als in Salzsäurelösung.

Die Einstellung des Potentials in beiden Prozessen, Reduktion wie Oxydation, verläuft gegen Ende immer ziemlich langsam. Das zur Verfügung stehende Potentiometer⁷ mit drei Meßkreisen erlaubt höchstens drei gleichzeitige Parallelbestimmungen, die mit den erforderlichen Nebenoperationen einen vollen Arbeitstag beanspruchen.

b) *Titration mit o-Dianisidin.* Die zu titrierende Iridiumlösung wird

⁶ Die gebrauchten Mikrobüretten fassen 3 ccm und sind in 0,01 ccm geteilt. Die Volumina derselben sowie aller anderen Maßgefäße, die bei dieser Untersuchung gebraucht worden sind, wurden mittels Quecksilber kontrolliert; den gefundenen Abweichungen wurde Rechnung getragen.

⁷ Schleifdrahtpotentiometer auf $\pm 0,2$ mV genau von der Firma Cambridge Instrument Lim.

Tabelle I.

mg Ir theore- tisch	Potentiometrische Bestimmungen						Bestimmung mit o-Dianisidin			
	Ferrocyanid			Permanganat			Ferrocyanid		Hydrochinon	
	mg Ir ge- funden	Differenz mg	Fehler Prozent	mg Ir ge- funden	Differenz mg	Fehler Prozent	mg Ir ge- funden	Differenz mg	mg Ir ge- funden	Fehler Prozent
6,105	—	—	—	—	—	—	6,051	—0,054	—	—
5,970	—	—	—	—	—	—	6,066	+0,096	5,777	—3,2
2,795	—	—	—	2,827	+0,032	+1,1	2,791	—0,004	—	—
2,560	2,543	—0,017	—0,7	2,616	+0,056	+2,2	2,535	—0,025	—	—
2,560	2,534	—0,026	—1,0	2,626	+0,066	+2,6	2,561	+0,001	—	—
2,375	—	—	—	—	—	—	2,345	—0,030	—	—
2,035	2,000	—0,035	—1,7	—	—	—	1,987	—0,048	—	—
2,035	2,030	—0,005	—0,2	—	—	—	2,010	—0,025	—	—
2,035	1,980	—0,055	—2,7	2,063	+0,028	+1,4	—	—	—	—
1,990	—	—	—	—	—	—	1,941	—0,049	1,935	—2,8
1,862	—	—	—	—	—	—	1,858	—0,004	—	—
1,715	—	—	—	—	—	—	1,707	—0,008	1,641	—4,3
1,017	—	—	—	—	—	—	1,009	—0,008	—	—
0,857	—	—	—	—	—	—	0,856	—0,001	0,835	—2,6
0,663	—	—	—	—	—	—	0,655	—0,008	0,640	—3,5
0,199	—	—	—	—	—	—	0,188	—0,011	0,193	—3,0

Mittlerer Fehler $-1,6 \pm 1,2\%$ $+1,8 \pm 0,8\%$ $-1,3 \pm 10\%$ $-3,2 \pm 0,5\%$

wie bei der potentiometrischen Analyse verdünnt; nach Zugabe von 1 ccm Indikator⁸ wird mit Kaliumferrocyanid- bzw. Hydrochinonlösung⁹, 0,005 n, titriert.

Mit Ferrocyanid ist der Umschlag von rot über orange auf gelb für Lösungen, die bis etwa 3 mg Iridium in 20 bis 25 ccm gelöst enthalten, genügend scharf; in konzentrierteren Lösungen macht die Eigenfarbe des gebildeten Ferriecyanids den Umschlag gegen Ende immer undeutlicher und somit den Fehler größer. Mit Hydrochinon ist dagegen der Umschlag von rot auf farblos sehr scharf.

Aus den Werten der Tabelle I lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Titration des vierwertigen Iridiums mit Kaliumferrocyanid gibt dieselben Ergebnisse, sei es, daß der Endpunkt potentiometrisch oder mit dem Indikator bestimmt wird. Die mittleren Fehler unterscheiden sich nur um 0,3%, was etwa einem halben Tropfen der titrierten Lösung entspricht; das heißt, die Abweichung liegt also im Bereiche der Versuchsfehler. Bemerkenswert ist, daß der bei der Bestimmung begangene Fehler bei niedrigeren Werten größer wird, was auf eine freiwillig beginnende Reduktion des in verdünnter Lösung wenig beständigen Iridiums hinweisen dürfte.

Andere, hier nicht näher beschriebene Versuche zeigen, daß die potentiometrische Titration auch im Falle des Hydrochinons zu denselben Ergebnissen wie die mit Indikatoren führt.

2. Beim Vergleiche beider Reihen paralleler Bestimmungen mit Kaliumferrocyanid und Hydrochinon beobachtet man allerdings einen kleinen Unterschied: die mit Hydrochinon erhaltenen Werte sind durchschnittlich um 2% niedriger als diejenigen mit Ferrocyanid. Ein analytischer Fehler von 2 bis 3% ist gewiß nicht zu vernachlässigen, trotzdem sind die Unterschiede absolut in der Größenordnung von Zehntel mg; eine größere Genauigkeit derartiger Bestimmungen ist schwer zu erreichen, wenn man nicht kompliziertere und empfindlichere Mikromethoden gebrauchen will, für welche von vornherein nicht feststeht, daß sie zu besseren Ergebnissen führen.

Wenn man die aus vielen Bestimmungen erhaltenen systematischen Durchschnittsabweichungen (wie schon gesagt, bedeutet jeder Tabellenwert den Durchschnittswert mehrerer, unter streng gleichen Bedingungen ausgeführter Bestimmungen) in Betracht zieht, kann man die entsprechende Korrektur anbringen und so innerhalb der Grenze des gewöhnlichen volumetrischen Versuchsfehlers genaue analytische Werte erzielen. Es ergibt sich des weiteren, daß die Titration viel einfacher

⁸ Die als Indikator gebrauchte o-Dianisidinlösung enthält 0,2 g o-Dianisidin und 1 ccm konz. Salzsäure auf 200 ccm Wasser.

⁹ Die Hydrochinonlösung wird mittels Zugabe von 20 ccm konz. Salzsäure pro Liter stabilisiert.

verläuft, wenn man anstatt des Potentiometers einen Redoxindikator gebraucht, dessen Färbungen geeignet sind und der ein Umschlagspotential von ungefähr $+0,8$ V aufweist. Das o-Dianisidin entspricht vollkommen diesen Anforderungen. Mit dieser Methode erhält man im Bereich zwischen 0,2 und 6 mg zufriedenstellende Ergebnisse.

Bei den potentiometrischen Bestimmungen mit Kaliumpermanganat erhält man Durchschnittsabweichungen in umgekehrtem Sinne, das heißt etwa um 2% mehr.

Aufschluß des metallischen Materials.

Das zweite Problem besteht im quantitativen Aufschluß des metallischen oder mit anderen Metallen legierten Iridiums. Die Literaturangaben über die Aufschlußbedingungen sind, besonders was die Temperatur betrifft, nicht übereinstimmend¹⁰. Aus zahlreichen Versuchen hat es sich ergeben, daß der Aufschluß sehr schwer ausführbar ist und unter genau bestimmten Bedingungen durchgeführt werden muß, um das Iridium quantitativ als lösliches Endprodukt ohne merkliche Verluste durch Sublimation zu erhalten. Nach den Literaturangaben liegt der Beginn des Iridiumaufschlusses im Chlorstrom bei Gegenwart von Natriumchlorid ungefähr bei 450 bis 500° C, wobei sich Natriumchloroiridat bildet. Das Existenzgebiet dieser Verbindung erstreckt sich nach *Puche*¹¹ bis 670° C. Bei dieser Temperatur ist aber der Aufschluß niemals quantitativ, auch wenn man von kleinen Iridiummengen (Zehntel mg) ausgeht und der Prozeß lange Zeit fortgesetzt wird. Um einen wirklich quantitativen Aufschluß zu erhalten, ist es notwendig, die Temperatur auf 800 bis 820° C zu erhöhen. Diese Bedingung, das heißt die hohe Temperatur, erleichtert den Aufschluß auch dadurch, daß das Natriumchlorid schmilzt, so daß Iridium und Natriumchlorid in engeren Kontakt kommen, was zum Aufschluß des Iridiums notwendig ist. Bei dieser Temperatur ist aber das Chloroiridat, auch wenn es schon bei der tieferen Temperatur entstand, nicht beständig und geht langsam in Chloroiridit über. Das Schmelzen der Masse ist für die Chlorierung nicht hinderlich. Wenn auch die Löslichkeit des Chlors im geschmolzenen Natriumchlorid sehr gering sein dürfte, so ist sie doch hinreichend, um die Reaktion glatt zu Ende zu führen.

Die Gegenwart von Feuchtigkeit im Reaktionsgemenge ist ein besonders heikler Punkt. Der Wasserdampf begünstigt nämlich, vielleicht durch Hydrolyse, die rasche Bildung eines unlöslichen, schwarzgrünen Sublimats das für weiteres Chlorieren unempfindlich ist und nicht einmal vom siedenden Königswasser angegriffen wird.

¹⁰ Vgl. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl.; Iridium, S. 92. Berlin: Verlag Chemie. 1939.

¹¹ *F. Puche*, *Ann. Chimie* (11) 9, 233 (1938).

Die beste Methode, einen quantitativen Aufschluß in relativ kurzer Zeit zu erhalten, besteht darin, daß man ein inniges Gemisch von Iridium und Natriumchlorid im Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 4 in einem Quarz- oder Porzellanschiffchen mit einer gesättigten Natriumchloridlösung befeuchtet, 1 Std. im Trockenschrank bei 120°C hält und dann in ein Quarzrohr einführt, das in einem kleinen Rohrofen erwärmt wird. Vor Beginn der Heizung läßt man über konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlor sehr langsam durch das Rohr strömen; der Chlorstrom wird stets konstant gehalten. Die Temperatur soll nur sehr langsam bis auf etwa 820° erhöht werden. Auf

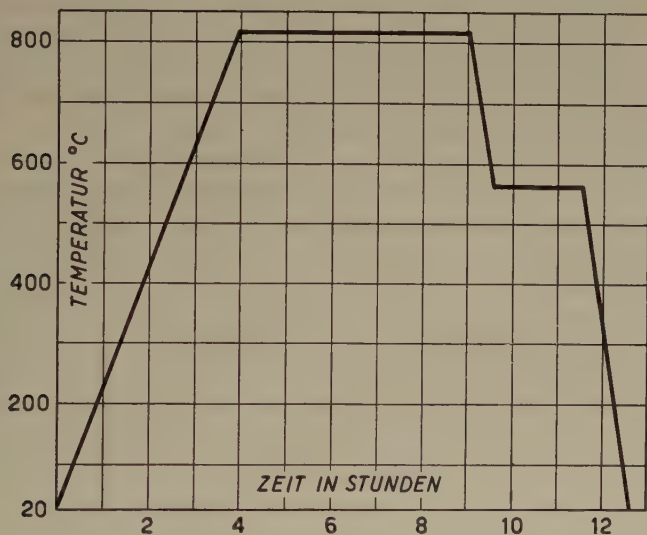


Abb. 1.

diese Weise bildet sich während der Erwärmung von 400° auf 670° Chloriridat, aber noch nicht quantitativ. Ein quantitativer Aufschluß wird erreicht, unter Bildung eines vollkommen löslichen Reaktionsproduktes, wenn die Temperatur noch 4 bis 5 Stdn. auf 800 bis 820° gehalten wird, worauf man erkalten läßt. Abb. 1 gibt graphisch das Temperatur-Zeit-Diagramm, das sich auf Grund der Versuche am besten bewährt hat, um den quantitativen Aufschluß mit möglichst kleiner Sublimatmenge durchführen zu können. Es empfiehlt sich, das äußere Ende des Quarzrohres mittels eines nassen Tuches kalt zu halten, damit alles Sublimat aufgefangen wird.

Das sich im Schiffchen befindliche Hauptprodukt bildet eine schwarze, geschmolzene und erstarrte Masse, die in 0,5 n Salzsäure völlig löslich ist. An den Wänden des Quarzrohres haftet ein rötliches bis schwarzes Sublimat, das ebenso in 0,5 n Salzsäure sofort löslich ist.

Es ist vorzuziehen, die Sublimatlösung für sich mit Königswasser einzudampfen, in einem Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur und vermindertem Druck über festem Natriumhydroxyd zu trocknen und mit 0,5 n Salzsäure wieder aufzunehmen. Man vereinigt diese Lösung mit der Hauptlösung des Produktes aus dem Schiffchen und füllt mit 0,5 n Salzsäure

auf. Falls das Ausgangsmaterial in größeren Stücken vorliegt, dauert der Aufschluß viel zu lange. In solchen Fällen ist es besser, die Probe unter einer Decke von geschmolzenem Salz mit Blei zu legieren (bei 1000°C) und das Blei mit verd. Salpetersäure zu lösen. Der Rückstand wird gewaschen und auf einem aschenfreien Filter gesammelt. Das so erhaltene pulverartige Iridium wird schließlich in der oben beschriebenen Weise mit Chlor und Natriumchlorid aufgeschlossen.

Analyse des aufgeschlossenen metallischen Iridiums.

Die so erhaltene Lösung bildet ein Gemisch von Chloroiridat und Chloroiridit in wechselndem Verhältnis, das in dieser Form für die Analyse nicht geeignet ist. Sie muß für die quantitative Iridiumbestimmung mittels der Ferrocyanid- oder Hydrochinonreaktion zuerst quantitativ zu Chloroiridat oxydiert werden.

In diesem Punkt sind wir einer neuen Schwierigkeit begegnet. Sie besteht in der Unbeständigkeit der verdünnten Chloroiridatlösungen, welche bei starken Verdünnungen zur Hydrolyse und Selbstreduktion neigen. Nach verschiedenen Versuchen hat sich die folgende Methode als geeignet erwiesen:

Ein Anteil der etwa 2 bis 3 mg Iridium enthaltenden Lösung wird in einem 3 bis 4 cm langen Probierrohr, dessen Boden leicht kegelförmig ist, auf dem Wasserbad bis auf das Volumen von 0,2 bis 0,3 ccm eingedampft und nach Zugabe von 0,5 ccm Königswasser in einem Vakuumexsikkator über festem Natriumhydroxyd unter vermindertem Druck getrocknet.

Tabelle 2.

Aufschluß- nummer	Iridium				
	Ausgangs- produkt	mg theo- retisch ¹²	mg gefunden	Differenz mg	Fehler Prozent
1	a	2,795	2,788	— 0,007	— 0,2
2	a	2,846	2,755	— 0,091	— 3,2
3	b	2,785	2,760	— 0,025	— 0,8
4	b	2,960	2,880	— 0,080	— 2,7

a = reines Iridium, durch Reduktion des Natriumchloroiridats erhalten.

b = technisch reines Iridium.

Wenn man, um Spritzen zu vermeiden, den Druck vorsichtig bis auf etwa 0,5 mm Hg vermindert, wobei stets ein Überschuß an Oxydationsmittel vorhanden sein soll, so erreicht man ein rasches Trocknen, wodurch das Natriumchloroiridat und der Überschuß von Natriumchlorid auskristallisieren. Es ist ratsam, diesen Vorgang einige Male zu wiederholen, wobei man zuerst mit einem Tropfen Wasser aufnimmt, dann 4 Tropfen konz.

¹² Um den Einfluß des Bürettenablesefehlers möglichst zu vermindern und die möglichen Fehler der Aufschlußmethode am deutlichsten herauszustellen, haben wir die Analyse stets mit etwa 3 mg Iridium durchgeführt, was ungefähr 3 ccm 0,005 n Reduktionslösung entspricht.

Salzsäure und 2 Tropfen konz. Salpetersäure zugibt, eindampft und wieder mit der gleichen Geschwindigkeit trocknet. Die Zugabe von Wasser ist unerlässlich, damit das eventuell in den Kristallen von Natriumchlorid eingeschlossene Chloroiridit der Oxydation nicht entzogen wird. Unter diesen Bedingungen erhält man beim Wiederauflösen des Produktes nach der oben beschriebenen Analysenmethode übereinstimmende Ergebnisse.

Die Angaben der Tabelle 2 zeigen ohne weiteres die Zuverlässigkeit dieser Methode für Aufschluß und Bestimmung.

Bemerkungen über die Methode.

Im allgemeinen gelten dieselben Bemerkungen, die in einer früheren Arbeit über die Goldanalyse¹ gemacht wurden. Beim Iridium sind jedoch einige Unterschiede hervorzuheben.

Das Potential des zu analysierenden elektrochemischen Systems $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{3-}$ ist theoretisch nur vom Verhältnis der Aktivitäten abhängig und daher vom Absolutwert der Konzentrationen beider Anionen ziemlich unabhängig; indirekt wird es durch die Gegenwart der Kationen beeinflusst, die den Grad der Dissoziation und demnach die Aktivität der Ionen IrCl_6^{2-} und IrCl_6^{3-} verändern können. Dieser Einfluß ist aber nicht groß. Das Potential ist auch vom pH der Lösungen fast unabhängig. Da das Standardpotential des Systems etwa 1 V beträgt, ergibt sich ein effektives Potential, das positiver ist als das des Goldes für Lösungen, die die betreffenden Metalle in Konzentrationen gleicher Größenordnung enthalten. Das System besitzt daher ein größeres Oxydationsvermögen. Tatsächlich kann die Iridiumtitration (nicht wie die des Goldes) bei jedem genügend niedrigen pH-Wert ausgeführt werden, um damit Hydrolyseerscheinungen zu vermeiden. Im Bereiche zwischen $\text{pH} = 0$ und $\text{pH} = 3,5$ kann man die Titration mit Hydrochinon ohne irgendwelche Vorsichtsmaßnahmen ausführen, so daß die Titration mit Hydrochinon besonders empfehlenswert scheint.

Die Anwendung von Kaliumferrocyanid gibt zwar geringere Durchschnitsabweichungen, hat aber folgende Nachteile: vor allem kann die bei großer Verdünnung rötlichgelbe Eigenfarbe des Kaliumferricyanids, das sich während der Reaktion bildet, den Umschlag des o-Dianisidins undeutlich machen; des weiteren ist zu bedenken, daß Ferro- und Ferricyanid mit vielen Metallen unter Bildung von Niederschlägen oder tiefgefärbten Produkten reagieren; die Ferrocyanidreaktion wäre daher bei Anwesenheit solcher Metalle unausführbar. In solchen Fällen müßte man zuerst deren Abscheidung bewirken, was beim Hydrochinon nicht nötig ist.

Die vorgeschlagene Analysenreaktion wird nur von einigen Metallen gestört, die gewöhnlich zusammen mit dem Iridium vorzufinden sind. Entsprechend der vorgeschlagenen Aufschluß-Analysenmethode und den aus der Literatur bekannten Redoxpotentialen sind es die folgenden:

Gold, Palladium, Osmium und Ruthenium. Tatsächlich ersieht man aus der Tabelle 3, daß die Redoxpotentiale der Verbindungen dieser Metalle, die sich wahrscheinlich während der nötigen Iridiumaufschlußoperation bilden, alle über 0,8 V liegen.

Tabelle 3.

System	Standard- potential
$\text{OsCl}_6^{3-} \rightarrow \text{OsCl}_6^{2-} + e$	+ 0,85
$\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{4+} + e$ in HCl 1 n	+ 0,874
$\text{Au} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^- + 3 e$	+ 1,00
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_6^{2-} + 2 e$	+ 1,286

Da das Umschlagspotential des Indikators tiefer als das der vorerwähnten Systeme liegt, ist die Analyse des Iridiums in deren Gegenwart unausführbar. Wenn jedoch ihre Anwesenheit in der Probe festgestellt worden ist, kann man sie relativ leicht abtrennen: z. B. kann das Osmium durch NO_2 bei 276°C ¹³ entfernt werden, ebenso das Ruthenium durch Destillation mit Cl_2 oder mit NaBrO_3 ¹⁴, das Palladium mit Dimethylglyoxim¹⁵ und das Gold durch Hydrolyse des Iridats mit NaBr — NaBrO_3 -Lösung¹⁶.

Platin und Rhodium stören nur wegen der Eigenfarbe ihrer Verbindungen.

Zum Schluß ist noch zu erwähnen, daß die erhaltenen Ergebnisse eine ziemlich genaue Bestimmung des Umschlagspotentials des o-Dianisidins ermöglichen. Da die Volumina der potentiometrischen und der gewöhnlichen Bestimmungen gleicher Iridiummengen übereinstimmen, muß das Umschlagspotential bei der potentiometrischen Bestimmung gleich dem Umschlagspotential des o-Dianisidins sein. Es ergibt sich somit das Potential $0,79 \pm 0,2 \text{ V}$, was dem bei der vorerwähnten Arbeit über das Gold geschätzten Wert entspricht¹.

Zusammenfassung.

Es wird eine mikroanalytische Methode zur quantitativen Bestimmung von Iridium als Element oder in Legierung beschrieben. Mengen von 0,2 bis 6 mg der Probe werden, nach Aufschluß mit Cl_2 und NaCl und folgender Oxydation, mit Hydrochinon bzw. Kaliumferrocyanidlösung bei Gegenwart von o-Dianisidin als Indikator titriert. Der mittlere Fehler beträgt: $-1,3 \pm 1\%$ für die Ferrocyanid- und $-3,2 \pm 0,5\%$ für die Hydrochinontitration.

¹³ L. Wöhlers und L. Metz, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 297 (1925).

¹⁴ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl.; Nachweis und Bestimmung der Pt-Metalle, S. 494. Berlin: Verlag Chemie. 1940.

¹⁵ Ibid., S. 497.

¹⁶ L. Moser und H. Hackhofer, Mh. Chem. **59**, 44 (1932).

Die Reinigung und Konzentration des Tetanustoxoids.

Von

F. Modern, G. Ruff und A. Gatti.

Instituto Bacteriológico Malbrán, Buenos Aires.

(Eingelangt am 15. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer früheren Arbeit¹ über Tetanustoxin untersuchten wir dessen antigene Wirkung, den isoelektrischen Punkt, die Verhältnisse bei der Dialyse und die optimalsten Bedingungen bei der Toxoidbildung bezüglich Formaldehydmenge und Inkubationszeit.

Außerdem versuchten wir mit gutem Erfolg die Adsorption des Toxoids an Aluminiumhydroxyd γ , dessen chemische Konstitution *Pauli* und *Adolf*² zuerst untersucht hatten.

Wir konnten damals feststellen, daß das Toxoid als Vaccine beim Menschen Immunität ergibt und wir verglichen die Wirkung einer Dosis des aktivierten Impfstoffes mit der doppelten Dosis des üblichen Toxoids, wobei sich das erste als wirksamer erwies.

Wegen seiner hohen antigenen Wirkung und seiner Unschädlichkeit war das mit Säure und durch Adsorption an Aluminiumgel gereinigte Toxoid ein ausgezeichnete Impfstoff für humanmedizinische Verwendung. Trotzdem war die Gewinnungstechnik des Impfstoffes umständlich und schwierig und die Verluste erreichten ohne eine der Säuerung vorhergehenden Dialyse vielfach eine Höhe von 70% und mehr. Deshalb ist das Vaccine für den menschlichen Gebrauch bisher nicht systematisch hergestellt worden.

Zur Fortsetzung dieser Versuche begannen wir die Suche nach einem praktischen Verfahren, das uns gestattete, ohne größere Verluste ein reines, konzentriertes Toxoid zu erhalten, das frei von anaphylaktisch wirkenden Stoffen zur Herstellung des Impfstoffes dienen könnte. Wir begannen mit dem Verfahren von *Pillemer*, *Grosberg* und *Wittler*³, die

¹ A. Sordelli, F. Modern und J. Ferrari, Rev. Inst. Bacter. 7, 622 (1936).

² Wo. Pauli und M. Adolf, Kolloid-Z. 29, 281 (1921).

³ L. Pillemer, D. B. Grosberg und R. Wutler, J. Immunol. 54, 213 (1946).

das Tetanustoxoid bei gestimmten pH und tiefer Temperatur mit Methanol reinigten. Sie erhielten es wasserfrei durch Lyophilisieren des gefrorenen Toxoids. Dieses Verfahren gibt ausgezeichnete Werte, wie später gezeigt wird, ist aber wegen der erforderlichen Hilfsmittel und des hohen Methanolpreises in unserem Lande schwer durchführbar. Unter den gegebenen Verhältnissen könnten wir das Verfahren wegen des großen Bedarfes an Impfstoff, vor allem seitens der Militärmedizin, nicht anwenden.

*Pillemer*⁴ untersucht in einer anderen Arbeit den optimalen Fällungspunkt des Toxoids in einer Mischung von Methanol-Wasser und bei festgelegten pH- und Temperaturwerten. *H. Müller* und *P. Miller*⁵ benutzten einen Stamm von *Cl. tetani*, welcher sich in Gegenwart verhältnismäßig großer Eisenmengen durch besonders hohe Toxinproduktion auszeichnet. Sie verwenden eine ähnliche Nährlösung, wie unser Institut: ein Autolysat von Schweinemägen.

*E. Taylor*⁶ erhält mit einer ähnlichen Nährlösung ein gutes Toxin, das nach Umwandlung in das Toxoid befriedigende Ergebnisse bei der Impfung des Menschen lieferte. — Mittels digeriertem Kasein gelang *Pickett, Hoeprich* und *Germain*⁷ die Herstellung eines hochwirksamen, leicht zu reinigenden Toxins. — *Eaton* und *Gronau*⁸ reinigten das Toxin mittels Fällung mit Cadmiumchlorid und Elution mit Natriumphosphat bei pH 7,8.

Versuche.

Bei Beginn der Arbeit konzentrierten wir das Tetanustoxin im Vakuum nach der Methode, die wir zur Konzentration des Diphtherietoxins anwenden⁹. Es wurde im Vakuum auf ein Zehntel eingengt, dann dialysiert und untersucht. Dabei zeigte es sich, daß das Toxin den größten Teil seiner ursprünglichen Wirkung verlor. Dagegen kann man das Tetanustoxoid in dieser Form konzentrieren, ohne daß sein Ausgangstitel verschlechtert wird. Aber von diesem so konzentrierten Toxoid fällt — auch nach Dialyse — nur ein Teil des wirksamen Anteils aus, wenn man Schwefel- oder Essigsäure verwendet. Auch die Fällung mittels Ammonsulfat versuchten wir mit schlechtem Erfolg. Ebensowenig fallen Methyl- und Äthylalkohol (in der Kälte) aus den 10fach konzentrierten Toxoiden den wirksamen Anteil aus. Das ursprüngliche Toxoid konnte ohne Konzentration mittels saurer Fällung auch nicht gereinigt werden, weil der Verlust noch größer ist.

Die Technik von *Pillemer* — mit Methanol — verursacht bei unserem Toxoid nach Konzentration im Vakuum große Verluste, wie die Tabelle 1 zeigt.

⁴ *L. Pillemer*, J. Immunol. **53**, 377 (1946).

⁵ *J. H. Müller* und *P. A. Miller*, J. Immunol. **50**, 377 (1945).

⁶ *E. Taylor*, J. Immunol. **50**, 385 (1945).

⁷ *J. Pickett, P. D. Hoeprich* und *R. O. Germain*, J. Bacter. **49**, 515 (1945).

⁸ *Eaton* und *Gronau*, J. Bacter. **46**, 423 (1945).

⁹ *F. Modern, G. Ruff* und *A. Gatti*, An. Asoc. quim. argent. **35**, 178 (1947).

Tabelle 1. Fällung des Toxoids 504, 10fach im Vakuum konzentriert.

pH	Stickstoff mg/ml	D. T./ml	Verlust Prozent
4,9	0,101	165	67
4,5	0,126	100	80
4,0	0,196	165	67
3,7	0,353	100	80
3,4	0,448	100	80
Toxoid 504,	30,9	500	—

Nur beim ursprünglichen Toxoid erhielten wir bei Fällung mit 40%igem Methylalkohol bei pH 4 bis 5 den Ausgangswert, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Fällung des Toxoids 504 mit Methylalkohol.

pH	N mg/ml	D. T./ml	Verlust Prozent	γ N/D. T.	Reinigungs- faktor (Wirksamkeit)
4,9	0,028	50	0	0,56	123
4,5	0,063	50	0	1,26	55
4,0	0,087	50	0	1,75	39
3,7	0,119	33	34	3,60	19
3,4	0,115	25	50	4,60	15
3,1	0,084	20	60	4,20	16
Toxoid 504 ..	3,45	50	—	69,0	—

Die beste Reinigung erfolgt bei pH 4,9; sie ergibt einen Reinigungsfaktor von 123, wie Tabelle 2 zeigt. Je mehr man ansäuert, um so schlechter wird die Reinigung. In dem untersuchten Medium ergibt die Methode *Pillemer* bei einem Gehalt des Ausgangstoxoids von 15 D. T. des Toxoids (Dosis Test: stammt von einer Dosis des Toxins, die in Gegenwirkung zu 0,1 amerikanischen Antitoxineinheiten bei intramuskulärer Injektion ein Meer-schweinchen nach 45 Stdn. durch Tetanus tötet) pro Milligramm Stickstoff 1800 D. T., das heißt eine Reinigungswirkung von 123.

Fällt man das ursprüngliche Toxoid bei Zimmertemperatur mit Methyl- oder Äthylalkohol und bei einem pH von 4,75, so sind die Verluste noch größer. Dieser Verlust sinkt bei 0° auf 10 bis 20% und wird Null, wenn man unter 0° arbeitet.

Auch die Fällung des ursprünglichen konzentrierten Toxoids bei bestimmten pH-Werten mit Aceton in der Kälte ergab nur einen mäßigen Erfolg. Da uns die Ursache der schlechten Wiedergewinnung des konzentrierten Toxoids interessierte, dialysierten wir es. Auch dann war die Wiedergewinnung schlecht, so daß der Grund dafür in kolloiden Substanzen und nicht in Salzen zu suchen ist, die durch die Dialyse entfernt worden wären.

Wenngleich die Ergebnisse zur Fällung des ursprünglichen Toxoids mit Methanol nach *Pillemer* in Anbetracht einer Reinigungswirkung von 123 gut waren, machten sie die oben angeführten Gründe für unser Milieu ungeeignet. Andererseits erhält man mit diesem und der früher beschriebenen

Methode keine größere Reinigung. Unter den günstigsten Verhältnissen erhielten wir 0,55 γ N/D. T.

Auf Anregung von Dr. *Savino* begannen wir die Konzentration und Reinigung mit Äthylalkohol und erhielten mit zwei aufeinanderfolgenden Fällungen eine 200fache Reinigungswirkung gegenüber dem ursprünglichen Toxoid bei einem N-Gehalt je Dosis Test, der geringer als nach der früheren Methode war.

Im folgenden beschreiben wir das im Institut angewendete Verfahren sowie andere Versuche, die uns ausgezeichnete Ergebnisse geliefert haben, sowohl was den endgültigen Reinheitsgrad als auch die Ausbeute betrifft. Bei den letzteren, die der jetzt praktisch angewendeten Verarbeitung entsprechen, haben wir keine Verluste. Man benötigt dazu nur Äthylalkohol und eine entsprechende Abkühlung.

Herstellung des Nährbodens. Dazu wird *Pepton Martin* verwendet, das aus angesäuertem und digeriertem Schweinemagen erhalten wird; dabei folgen wir im allgemeinen der Vorschrift des Autors dieser Methode. Von diesem Pepton wird nur die überstehende Flüssigkeit verwendet. — Gesondert wird Fleischbrühe (*agua de carne*) bereitet. Zu einem Kilogramm reinem gehacktem Kalbfleisch werden 2 Liter destilliertes Wasser gegeben, man kocht 30 Min. und filtriert durch ein Papierfilter. Gleiche Mengen der Fleischbrühe und des *Peptons Martin* werden vermischt, auf ein pH von 7,2 (mit 20%igem Natriumhydroxyd) gebracht und 3 Min. lang gekocht. Dazu kommt 1% Glykose, darnach wird filtriert und in gleiche Portionen geteilt, die 2mal bei 100° C sterilisiert werden. Die Bouillon wird mit *Clostridium tetani* beimpft und nach der Inkubationszeit die gebildete Toxinmenge bestimmt.

Entgiftung durch Formaldehyd. Das Toxoid wird durch Formaldehydzusatz bereitet. Bis 1934 wurde 1,5% Formalin und 20 Tage Inkubationszeit bei 37° C eingehalten. Aber in Verfolg der Versuche, die der eine von uns (*Sordelli, Modern und Ferrari*, l. c., veröffentlicht auch in der *Revista des Institutes vom Jahre 1936*) durchgeführt hatte, wurde später 6% Formaldehyd bei pH 7 und nur 5 Tagen Inkubationszeit bei 37° C angewendet. So wurde die vollkommene Entgiftung des Tetanustoxins erreicht; die bei der Immunisierung von Pferden erhaltenen Sera hatten einen wesentlich höheren antitoxischen Wert.

Reinigung der Toxoide und ihre Konzentration. Es werden Mengen konzentriert, die 22,4 Litern des ursprünglichen Toxoids entsprechen. Das Toxoid wird auf pH 4,7 bis 4,8 mit 5 n H_2SO_4 gebracht. Man stellt die Flaschen in ein Kühlbad bei —14° C. Nach 1 Std., wenn das Toxoid teilweise gefroren ist, werden 16 Liter Äthylalkohol von 96% bei —10° C unter fortwährendem Rühren zugesetzt. Man läßt bis zum folgenden Tag im Kühlbad und filtriert dann durch ein Faltenfilter in einem Kühlraum. Der Niederschlag löst sich quantitativ in Natriumhydroxyd auf und beträgt 2240 ml bei pH 7,0 bis 7,2. Man fällt daraufhin wiederum mit 40% Äthylalkohol bei pH 4,7 bis 4,8 unter Kühlung wie bei der ersten Fällung. Man läßt im Kühlbad bei —14° C über Nacht und filtriert in einem Kühlraum. Der Niederschlag wird bei pH 7,0 bis 7,2 gelöst, filtriert und mit 1/5000 Merthiolat (Quecksilberthiosalicylat von Natriumäthylat) als Konservierungsmittel versetzt. Wenn das Toxoid einmal analysiert ist, wird es durch ein *Seitz*-Filter filtriert und Aluminiumhydroxydsuspension in der nachfolgend beschriebenen Weise zugesetzt.

Herstellung und Filtration des Vaccins (Impfstoffes). Die Vaccine enthält 60 D. T./ccm und entsprechende Mengen Gel. Wir verwenden als Konservierungsmittel Merthiolat in einer Konzentration von 1/5000. Die Verdünnung des Toxoids erfolgt mit steriler Natriumchloridlösung (5‰). Das verdünnte Toxoid soll pH 5,5 haben; eine leichte Fluoreszenz tritt auf und entspricht dem Maximum der Absorption durch das betreffende Gel. Man fügt die nötige Säuremenge zur Erreichung dieses pH zu, nachdem man durch ein Seitz-Filter filtriert hat. Z. B. sollten 15,8 Liter (60 D. T./ccm)¹⁰ 820 ccm Gel (10 mg Aluminiumhydroxyd/ccm) enthalten. Dieses Gel wird nach der von uns in den Arbeiten über Diphtherietoxin beschriebenen Methode (l. c.) hergestellt. Nach Abfüllung der Vaccine werden die Sterilität, die Unschädlichkeit und die Wirksamkeit geprüft.

Aktivitätsbestimmung des Toxoids. Zur Aktivitätsbestimmung des Toxoids verwenden wir folgende Verfahren: 1. Steigerung der antitoxischen Wirkung des Serums von Meerschweinchen, die mit dem Toxoid geimpft wurden. 2. Neutralisation des Antitoxins durch das Toxoid („in vivo“). 3. Schutz der Meerschweinchen, die mit der Vaccine geimpft wurden, wenn sie nach einiger Zeit mit 1 D. T. des Tetanustoxins geimpft werden (subkutan).

Das erste Verfahren besteht in der Injektion von mindestens 4 Meerschweinchen mit einer Dosis des Toxoids zusammen mit der entsprechenden Menge $\text{Al}(\text{OH}_3)$ -Gel und folgende Bestimmung des antitoxischen Wertes im Serum der Meerschweinchen (500 g jedes) nach 6 Wochen. Sie sollten im Durchschnitt eine antitoxische (amerikanische) Einheit ergeben.

Das zweite Verfahren, das laufend im Institut angewendet wird, besteht darin, wechselnde Mengen des Toxoids in Anwesenheit von 0,1 amerikanischer Einheit Antitetanusserums zu sammeln und mit physiologischer (Kochsalz)-Lösung auf gleiche Volumina zu bringen. Nach einer halben Stunde gibt man jedem Röhrchen eine halbe Dosis Testmenge des Tetanustoxins zu. Man läßt eine weitere halbe Stunde stehen und injiziert dann die Meerschweinchen intramuskulär. Man nimmt als Wert jenes Meerschweinchen, das am 4. Tage an Tetanus stirbt. Obwohl dieses Verfahren laufend angewendet wird, geben wir ein Beispiel unserer Berechnungsart der Testdosis (D. T.) unserer Toxide in dieser Arbeit, so daß die Bedingungen genau klar gestellt werden. Wenn das Meerschweinchen mit 0,1 ccm eines 1/10 verdünnten Toxoids stirbt, ist die doppelte Menge (halbe Testdosis) 0,2 der 1/10 verdünnten Lösung. Das heißt, daß in 0,02 ccm des Toxoids eine Testdosis ist, die einem Wert von 50 Dosen/ccm entspricht. Diese Methode gibt ausgezeichnete Ergebnisse und wir bevorzugen sie solange, bis wir alle Toxide durch Flockung messen, was schon auf dem Wege der Verwirklichung ist.

Das dritte Verfahren wurde angewendet, um die Schutzwirkung des abgefüllten Vaccins kennenzulernen. Wir verwenden 10 Meerschweinchen von 500 g, denen wir eine Dosis Vaccine injizieren. Nach 6 Wochen wird 1 D. T. Toxin injiziert, wobei alle Meerschweinchen am Leben bleiben müssen. Sogar bei Injektion von 2 D. T. überlebten bei subkutaner Injektion alle Tiere. Die Kontrolltiere ohne Vaccine mit 0,1 D. T. müssen vor 48 Stdn. sterben. Nach dem „Dispensatory“ braucht man nur 10 d. m. m. Toxin injizieren und betrachtet es als gutes Vaccine, wenn 80% der Tiere überleben. Man verwendet also nur 10 d. m. m. Toxin im Gegensatz zu uns, die mit 1 und 2 D. T. einen 100%igen Schutz erreichen.

¹⁰ Spätere Versuche werden die für die menschliche Impfung zuträglichste Dosis angeben.

Die Unschädlichkeitsversuche wurden mit 5 ccm Toxoid bei jedem Meer-schweinchen durchgeführt. Es wurden jeweils mindestens 4 Meerschweinchen verwendet, deren Gewicht während 4 Wochen kontrolliert wurde. Diese Versuche wurden mit dem Toxoid vor der Konzentration und mit dem fertigen Vaccine gemacht.

Der Stickstoff wurde nach *Kjeldahl* bestimmt, wodurch auch der erreichte Reinheitsgrad errechnet werden konnte. — Die pH-Bestimmungen wurden mit Glaselektroden potentiometrisch durchgeführt.

Reinigung der Toxoiden. Wir begannen die Versuche mit Toxin 512 nach der anderwärts beschriebenen Technik. Dabei stieg aber die Temperatur während der Nacht wegen einer Störung des Kühlschranks und war die Reinigung trotz guter Abscheidung des Toxoids schlechter. Nach der Fällung mit Alkohol enthielt das Toxoid 0,72 mg N/ccm. Da ursprünglich 3,33 mg N/ccm enthalten waren, betrug der Reinigungsfaktor 46. Mit einer zweiten Alkoholfällung ebenfalls bei niedriger Temperatur erreichte man 0,39 mg N/ccm, so daß die gesamte Reinigungswirkung mit diesem Toxoid das 86fache erreichte.

Tabelle 3. Wiederfällung des gereinigten und mit Alkohol konzentrierten Toxoids.

Stoff	mg N/ccm	D. T. /ccm	γ N/D. T.	Verlust	Reinigungs- wirkung, bezogen auf die alkoholi- sche Fällung	Ins- gesamt
Ursprüngliches Toxoid ..	3,508	50	70,1	—	—	—
Erste Fällung mit Äthanol	0,435	500	0,87	0	—	80
Erste Fällung mit Äthanol und Fällung mit H_2SO_4	0,056	250	0,224	50	3,8	312
Erste Fällung mit Äthanol und Fällung mit Essigsäure	0,070	200	0,35	60	2,5	200
Zweite alkoholische Fällung	0,119	450	0,264	10	3,3	269
Zweite alkoholische Fällung und Fällung mit H_2SO_4	0,063	200	0,315	60	0,84	222
Zweite alkoholische Fällung mit Essigsäure...	0,056	200	0,28	60	0,94	250

Bei einem anderen Versuch, ausgehend von 11,2 Liter Toxoid (509), wurde bei genauer Einhaltung der Temperatur schon bei der ersten Alkoholfällung eine 80fache Reinigung erzielt. — Das ursprüngliche Toxoid enthielt 50 D. T./ccm. — Durch eine zweite Fällung mit Äthylalkohol erreicht man eine Reinigung auf das 269fache mit nur 10% Verlust, bezogen auf den Ausgangswert. Das nur einmal mit Äthylalkohol gereinigte Toxoid wurde bei einer folgenden Fällung mit Methylalkohol auf einen N-Wert von 0,168 mg N/ccm gebracht, das heißt eine Reinigung auf das 209fache. Die Verwendung der beiden Alkohole zusammen ist also nicht besser. Bei einer

einzigsten Fällung mit Methylalkohol wurde das ursprüngliche Toxoid auf das 66fache gereinigt. Unsere mit einem bestimmten Nährboden erhaltenen Toxoiden lassen sich also besser mit Äthyl- als mit Methylalkohol reinigen. In der Tabelle 3 stellen wir die Versuchsergebnisse mit zwei Äthylalkoholkonzentrationen und andere Kombinationen mit Säuren zusammen.

Wenn wir das mit Äthylalkohol gereinigte Toxoid ein zweites Mal reinigen, indem wir es mit H_2SO_4 auf den isoelektrischen Punkt bringen, erreichen wir eine Reinigung auf das 312fache mit einem Verlust von 50% des Ausgangswertes; die Reinigung ist die beste, der Verlust aber verhältnismäßig hoch. — Mit Essigsäure wird die Reinigung nicht besser. Man erreicht das 200fache bei 60% Verlust. Mit diesen Säuren wird die Reinigung auch nicht besser, wenn man vom gereinigten Toxoid ausgeht (mit 2 Konzentrationen mit Äthylalkohol). Man erhält Werte, die denen der H_2SO_4 (222fach) sehr nahe liegen, nämlich das 250fache mit Essigsäure (Tabelle 3).

Mit 2 Äthylalkoholfällungen erhalten wir ein Toxoid, das 0,26 γ N/D. T. enthält, mit H_2SO_4 eine etwas bessere Reinigung (0,22 γ /D. T.), aber 50% Verlust. Geht man von der zweiten Konzentration mit Alkohol aus, so kann man auch nicht das Reinigungsverhältnis durch Säuren verbessern (N/D. T.). Gegenwärtig versuchen wir den Verlust durch die Säurefällung zu verringern.

Wir haben weiter die Reinigung in größerem Maßstab versucht, wobei wir das Verfahren der Konzentration des Toxoids durch 2 Alkoholfällungen anwendeten. Unter guten Bedingungen erlaubt dies bei genauer Temperatureinhaltung eine Reinigung auf das 200fache bei weniger als 10% Verlust. Natürlich muß man dazu von einem guten Toxoid ausgehen, das wenigstens 50 D. T. je ccm enthält. — Das so erhaltene gereinigte Toxoid wird schon zur Herstellung von Antitetanustoxin mit Erfolg verwendet; jede Operation wird mit 22,4 Litern des ursprünglichen Toxoids durchgeführt, und ergibt etwa 15000 Dosen aktivierten Vaccins mit Aluminiumgel (Vaccin im Versuchsstadium, en essayo).

In Tabelle 4 geben wir die Werte, die wir bei verschiedenen Konzentrationen mit 2 Alkoholfällungen erhielten, und die Reinigungswerte. Nur in einem Falle waren die Ergebnisse mäßig, als ein ein Jahr altes Toxoid mit weniger als 25 D. T./ccm verwendet wurde. — Wie man in der Tabelle 4 sieht, erreicht die endgültige Reinigung nach der zweiten Alkoholfällung fast stets das 200fache. Nur ein schon gealtertes Toxoid, das sicher schon teilweise seinen Wert verloren hatte, ergab einen Reinigungswert von 177fach und einen N-Gehalt von 0,90 γ pro D. T. Die guten Toxoiden enthalten nach der ersten Alkoholfällung 0,60 bis 0,70 γ N/D. T. — Nach der zweiten Äthylalkoholfällung erreichen sie einen Wert, der zwischen 0,25 und 0,33 γ N/D. T. schwankt.

Die Tetanustoxoide enthalten ursprünglich etwa 65 γ N/D. T. Meist erreicht die Reinigung den 200fachen Wert. Bei allen diesen systematisch durchgeführten Konzentrationen traten keine Verluste auf. Das Toxoid mit einem niederen Ausgangswert, das 160 γ N/D. T. enthielt, ergab bei der zweiten Alkoholfällung 0,90 γ N. Eine dritte Fällung ergab 0,65 γ N/D. T. Sie enthielt 415 D. T./ccm und die Flockungsanalyse ergab 41,7 Lf (pro)ccm. In diesem Falle ergaben 2 Liter der zweiten Fällung nur 1 Liter bei der dritten.

Dies zeigt, daß man immer von guten Toxoiden ausgehen muß, um endlich ein Toxoidkonzentrat zu erhalten, das etwa 0,3 γ N/D. T. enthält. Auch eine dritte Alkoholfällung ergibt bei einem Toxoid mit niederen Ausgangswert keine besseren Ergebnisse, als jene der zweifachen Fällung von Toxoiden mit 50 D. T./ccm.

Tabelle 4. Zweifache Reinigung mit Äthylalkohol.

Toxoid	mg N/ccm	D. T. /ccm	γ N/D. T.	Reinigungs- wert (Faktor)	Verlust
515 ursprünglich	2,83	50	56,5	—	—
Erste Alkoholreinigung	0,294	500	0,59	95	0
Zweite Alkoholreinigung	0,124	500	0,25	226	0
518 ursprünglich	3,29	50	65,8	—	—
Erste Alkoholfällung	0,38	500	0,76	86	0
Zweite Alkoholfällung	0,164	500	0,328	200	0
Altes Toxoid (mehr als 1 Jahr)	3,36	21	160	—	—
Erste Alkoholreinigung	0,65	208	3,1	51	0
Zweite Alkoholreinigung	0,19	208	0,9	177	0
Dritte Alkoholreinigung	0,27	415	0,65	246	0
519 ursprünglich	3,31	50	67	—	—
Erste Alkoholreinigung	0,325	500	0,65	103	0
Zweite Alkoholreinigung	0,168	600 ¹¹	0,28	239	0
520 ursprünglich	3,39	50	67,7	—	—
Erste Alkoholreinigung	0,357	450	0,79	85	10
Zweite Alkoholreinigung	0,164	450	0,36	188	10

Wenn auch im letzten Falle ein Reinigungsfaktor von 246 erreicht wurde, war doch der N-Gehalt 0,65 γ N/D. T. Bei guten Toxoiden ist der N-Gehalt bei einer Reinigung von 200fach nicht größer als 0,30 bis 0,35 γ /D. T.

Das mit diesen Toxoiden hergestellte Vaccine ergibt mit Aluminiumgel zusammen ausgezeichnete Ergebnisse bei Meerschweinchen. Mit 30 D. T. erhielten wir im Serum der Meerschweinchen innerhalb von 6 Wochen 0,5 amerikanische Einheiten. Mit 60 D. T. und 120 D. T. schwankt dieser Wert zwischen 0,5 und 1 amerikanische Einheit. Die mit 30 bis 60 D. T. und 120 D. T. geimpften Meerschweinchen besitzen eine gute Immunität, da sie der Injektion von 2 D. T. Tetanustoxin widerstehen, ohne Tetanus-symptome zu zeigen. Die Kontrolltiere ohne Vaccine starben innerhalb von 48 Stdn. nach (subkutaner) Injektion von 0,1 D. T. des Toxins.

Zusammenfassung.

Es wurde die Konzentrierung des Tetanustoxoids im Vakuum untersucht und gezeigt, daß es dabei seinen ursprünglichen Wert behält. Das so erhaltene und dialysierte konzentrierte Toxoid fällt aber wegen der darin enthaltenen kolloiden Stoffe weder mit Säuren noch mit den untersuchten Alkoholen aus. — Auch eine Reinigung des ursprünglichen Toxoids durch Säure-Fällung ohne Konzentrierung ist infolge der hohen Verluste (70% des Ausgangswertes) nicht durchführbar. Wenn man das ursprüngliche Toxoid vorher nur dialysiert, verringert sich der Verlust auf 50% des Ausgangswertes.

Das Verfahren von *Pillemer* mit Methanol gab bei unseren, im Vakuum konzentrierten Toxoiden, hohe Verluste (60 bis 80%).

¹¹ Zwölfach konzentriert.

Mit dem ursprünglichen Toxoid liefert dieses Verfahren gute Ergebnisse, da ein Reinheitsgrad von 123 erreicht wird. Trotzdem ist es für den von uns angewendeten Nährboden nicht anwendbar. Wir konnten mit einem anderen Verfahren eine bessere Reinigung erzielen, indem wir zweimal nacheinander mit Äthylalkohol fällten oder auch unter bestimmten Bedingungen eine Alkohol- und eine Säurefällung kombinierten. Es wird auch der Nährboden beschrieben sowie die Entgiftung mit Formaldehyd, die Reinigung des Toxoids und die Herstellung des Vaccins. Auch werden die Verfahren zur Aktivitätsbestimmung des Toxoids angegeben.

Wenn das mit Äthylalkohol gereinigte Toxoid ein zweites Mal bei Einstellung des pH mit H_2SO_4 auf den isoelektrischen Punkt gereinigt wird, erhielten wir einen Reinigungswert von 312 (Tabelle 3) bei einem Verlust von 50% des ursprünglichen. Auch die Verwendung einer organischen Säure zur Fällung verringert diesen Verlust nicht.

Abschließend geben wir die Resultate der Konzentrierung und Reinigung des Toxoids durch zweifache Fällung mit Äthylalkohol bei niedrigerer Temperatur.

Auf diese Weise konzentrieren wir die Toxoide ohne Wertverlust und mit einem Reinigungsfaktor, der in den meisten Fällen 200 übersteigt. Das Toxoid ist gut zur Herstellung von Vaccine geeignet.

β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure und γ -[4-Oxycumarinyl-(3)]-buttersäure.

2. Mitteilung über 4-Oxycumarine.¹

Von

A. Müller, R. Syrovatka und Elisabeth Wlasak.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Im Zusammenhang mit der 4-Oxycumarin-3-essigsäure ([4-Oxycumarinyl-(3)]-essigsäure)¹ und anderen strukturell ähnlichen Verbindungen schien es wünschenswert, auch die noch nicht bekannten Homologen β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure (III) und γ -[4-Oxycumarinyl-(3)]-buttersäure (IV) darzustellen, die sich vielleicht als biologisch wirksam erweisen könnten.

Man kondensiert Methylsalicylat mit Glutarsäuremethylesterchlorid bzw. Adipinsäureäthylesterchlorid zu Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-glutarat (Ia) bzw. Äthyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-adipat (II). Aus diesen erhält man die Natriumsalze der Säuren III und IV². III wurde durch das Lacton V, IV durch den γ -[4-Methoxy-cumarinyl-(3)]-buttersäure-methylester charakterisiert.

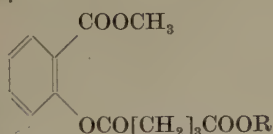
Die Veresterung der Carboxylgruppe in Ia scheint für den Ringschluß von wesentlicher Bedeutung zu sein; denn in den ursprünglich (noch vor der Darstellung der 4-Oxycumarin-3-essigsäure¹) ausgeführten Versuchen gelang es nicht, den Glutarsäure-mono-(o-carbomethoxy-phenyl)-ester (Ib) unter vergleichbaren Bedingungen intramolekular zu kondensieren. Die Verbindung Ib ergab sich durch Einwirkung von Glutarsäureanhydrid auf Methylsalicylat. Aus Glutarylchlorid und 2 Molen Methylsalicylat entsteht (o-Carbomethoxy-phenyl)-glutarat (VI) und als Nebenprodukt Ib. Beim Erhitzen von VI mit Natrium in Paraffinöl

¹ 1. Mitteilung: A. Müller und J. Schneyder, Mh. Chem. 80, 232 (1949).

² Vgl. hierzu H. Pauly und K. Lockemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 28 (1915). — M. A. Stahmann, I. Wolff und K. P. Link, J. Amer. chem. Soc. 65, 2287 (1943).

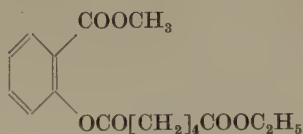
bildet sich weder das Salz der Säure III noch das 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) (Dicumarol).

Die Kondensation von Salicylsäure-phenylester mit Bernsteinsäuremethylesterchlorid führt zum Methyl-(o-carbophenoxyphenyl)-succinat in sehr guter Ausbeute, welches sich jedoch für die Darstellung von 4-Oxycumarin-3-essigsäure (durch Erhitzen mit Natrium in Paraffinöl) weniger gut zu eignen scheint, als das Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-succinat¹.

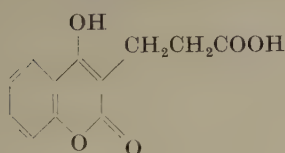


I a, R = CH₃

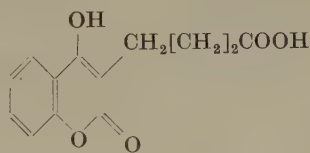
I b, R = H



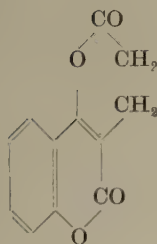
II



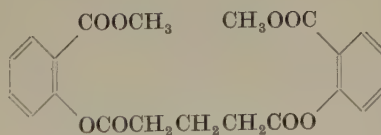
III



IV



V



VI

Experimenteller Teil³.

Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-glutarat (Ia). Frisch destilliertes Glutarsäuremethylesterchlorid und Methylsalicylat werden in äquivalenten Mengen am Rückflußkühler erwärmt. Die HCl-Entwicklung setzt bei etwa 120° ein. Während der 8stünd. Reaktionsdauer erhöht man die Ölbadtemp. allmählich bis 170°. Das in Äther aufgenommene Reaktionsgemisch wird mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, das nicht umgesetzte Methylsalicylat durch Vakuumdestillation abgetrennt und das Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-glutarat destilliert. Farbloses Öl, Sdp.₂ etwa 180°. Ausbeute ungefähr 68% d. Th.

C₁₄H₁₆O₆ (280,3). Ber. C 59,99, H 5,76. Gef. C 59,7, H 5,5.

d₄²⁰ 1,2053, n_D²⁰ 1,5054. Ber. M_D 68,21. Gef. M_D 69,02.

³ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Äthyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-adipat (II). Man erhitzt äquimolare Mengen Adipinsäureäthylesterchlorid und Methylsalicylat am Rückflußkühler etwa 3 Stdn. unter allmählicher Temperatursteigerung auf 160 bis 200° (Ölbadtemp.) und evakuiert darnach 1 bis 2 Stdn. bei 150 bis 160° auf etwa 12 Torr. Die Aufarbeitung (wie oben) ergab neben unverändertem Methylsalicylat Äthyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-adipat als farbloses Öl. Sdp.₁ etwa 175°. Ausbeute ungefähr 70% d. Th.

$C_{16}H_{20}O_6$ (308,3). Ber. C 62,32, H 6,54. Gef. C 62,4, H 6,6.

d_4^{20} 1,1525, n_D^{20} 1,4979. Ber. M_D 77,45. Gef. M_D 78,40.

β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure. In einem mit Hershberg-Rührer versehenen 3halsigen 500-ml-Kolben werden 120 ml flüssiges Paraffin und 9,2 g (0,4 Mole) Natrium auf 260° (Ölbadtemp.) unter lebhaftem Rühren erhitzt, dann 56,1 g (0,2 Mole) Methyl-(o-carbomethoxy-phenyl)-glutarat innerhalb etwa 15 Min. zugetropft (wobei ein aus Zersetzungsprodukten bestehendes Destillat übergeht) und anschließend wird unter fortgesetztem Rühren die Temp. noch etwa 45 Min. auf 255 bis 260° gehalten. Die braune, pulverige, manchmal auch zu Klumpen zusammengeballte Masse wird noch warm abgesaugt, zerrieben, mit Benzin gewaschen, getrocknet, vorsichtig in wenig Wasser eingetragen und der entstandene Brei in etwa 400 ml Wasser gelöst. Beim langsamen Ansäuern der trüben Lösung mit konz. Salzsäure fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der sich bei etwa pH 5 zu einer zähen Masse zusammenballt, dann von der Lösung abfiltriert und verworfen wird. Aus dem Filtrat scheidet sich durch weiteres Ansäuern bei pH 4 bis 3 ein dunkles Öl ab. Man dekantiert die überstehende Lösung und säuert anschließend auf pH 1 an. Aus der entstandenen Emulsion setzt sich alsbald ein hellbraunes Öl ab, während ein Teil derselben sich zu Kristallen verdichtet. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade werden die Kristalle gelöst und die Lösung unter Dekantation durch einen Heißwassertrichter filtriert. Die im Filtrat abgeschiedenen Kristalle sind fast reine β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure. Das in der Hitze ungelöst gebliebene Öl sowie das bei pH 4 bis 3 erhaltene Öl erwiesen sich als dieselbe, allerdings noch unreine Substanz. Beide werden in 2 n NaOH kalt gelöst und die mit Salzsäure bei pH 1 ausgefällte, noch ockergelbe Säure mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die, bei etwa 12 Torr über $CaCl_2$ oder besser bei 35° unter Atmosphärendruck getrocknet, das Halbhydrat der β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure vorstellen. Ausbeute 3,2 g = 6,6% d. Th.

$C_{12}H_{10}O_5 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (243,2). Ber. C 59,26, H 4,56.

Gef. C 59,2, 59,3, H 4,7, 4,7.

Durch Trocknen bei 100° verliert die Säure ihr Kristallwasser und schmilzt in einem vorgewärmten Schmelzpunktapparat bei raschem Erhitzen in der Kapillare bei etwa 157° u. Zers.; bei langsamem Erhitzen wird völliges Schmelzen bei etwa 225° unter Bräunung beobachtet (Lacton).

$C_{12}H_{10}O_5$ (234,2). Ber. C 61,54, H 4,30.

Gef. C 61,4, 61,6, H 4,3, 4,5.

Bei der Titration gegen Phenolphthalein wurde die für eine zweibasige Säure berechnete Menge $n/10$ NaOH verbraucht.

100 g der bei 20° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,047 g β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure. Lösl. in Dioxan, Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther. — FeCl_3 gibt rotviolette Färbung.

Lacton der β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure (V). 0,5 g der bei 100° getrockneten Säure wurden mit 2 ml SOCl_2 versetzt. Die Reaktion erfolgte bereits bei Raumtemp. Nach 1stünd. Erwärmen auf etwa 60° unter Rückfluß wurde das überschüssige SOCl_2 im Vak. abgedampft, der Rückstand mit verd. Sodalösung verrührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Aceton umkristallisiert. Schmp. etwa 225 bis 226° (Gelbfärbung). Rohausbeute 76% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ (216,2). Ber. C 66,67, H 3,73. Gef. C 66,7, H 4,0.

γ -[4-Oxycumarinyl-(3)]-buttersäure (IV). Äthyl-(*o*-carbomethoxyphenyl)-adipat (0,3 Mole) wurde mit Natrium (0,6 Mole) in Paraffinöl bei 240 bis 250° (Öbadtemp.) umgesetzt. Ausführung und Ausarbeitung ähnlich wie bei der 4-Oxycumarin-3-essigsäure.¹ Rohausbeute etwa 24% d. Th. Reinigung durch Umkristallisieren aus Eisessig. Farblose Nadeln vom Schmp. etwa 220° u. Zers.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (248,2). Ber. C 62,90, H 4,87. Gef. C 63,0, H 4,9.

Bei der Titration gegen Phenolphthalein entspricht der Verbrauch an $n/10$ NaOH der Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}_2$.

100 g der bei 20° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,019 g γ -[4-Oxycumarinyl-(3)]-buttersäure. Lösl. in Aceton, Dioxan, Alkohol, wenig lösl. in Äther, unlösl. in Benzol. — FeCl_3 gibt rotviolette Färbung.

Der γ -[4-Methoxy-cumarinyl-(3)]-buttersäure-methylester wurde mit Diazomethan dargestellt und ging bei der Destillation im Hochvak. bei etwa 145 bis 147° (Luftbadtemp.) als viskoses Öl über.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (276,3). Ber. C 65,21, H 5,84. Gef. C 65,1, H 5,8.

Dasselbe Produkt wurde auch aus dem Silbersalz $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ag}_2$ (welches nicht rein dargestellt werden konnte) und Methyljodid erhalten.

*Glutarsäure-mono-(*o*-carbomethoxy-phenyl)-ester (Ib).* Eine Lösung von 2,6 g Methylsalicylat, 2,0 g Glutarsäureanhydrid und 2,7 g Pyridin (Mole 1 : 1 : 2) ließ man 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen und erwärmte darnach 8 Stdn. auf 60°. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 2 n Sodalösung ausgezogen. Beim Ansäuern mit HCl schied sich ein Öl ab, welches bald erstarrte. Reinigung durch Umkristallisieren aus Benzin oder CS_2 . Farblose, seidig glänzende Nadeln. Schmp. 56 bis 56,5°. Ausbeute 1,3 g = 28% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (266,2). Ber. C 58,64, H 5,30. Gef. C 58,7, H 5,2.

Leicht lösl. in Alkohol, Benzol, CHCl_3 , CCl_4 .

Die obige Kondensation mit H_2SO_4 als Katalysator führt zu einem weniger reinen Produkt.

Die Substanz gab nach Verseifung durch 7stünd. Kochen mit wäßr.-alkohol. HCl Salicylsäure und Glutarsäure. Die Veresterung mit Methanol bei Gegenwart von H_2SO_4 lieferte Methyl-(*o*-carbomethoxy-phenyl)-glutarat (Ia).

*(*o*-Carbomethoxy-phenyl)-glutarat (VI).* 26,6 g Glutarylchlorid wurden mit 48 g Methylsalicylat (Mole 1 : 2) 7 Stdn. auf 150 bis 160° und 2 Stdn. auf 185° (Öbadtemp.) erhitzt (lebhaft HCl-Entwicklung). Die Aufarbeitung ergab neben 4,5 g unverändertem Methylsalicylat 39 g entsprechend 62% d. Th. (*o*-Carbomethoxy-phenyl)-glutarat (VI) und aus dem Sodauszug 4,8 g

Glutarsäure-mono-(o-carbomethoxy-phenyl)-ester (Ib). Die Verbindung VI wurde aus Methanol umkristallisiert (Entfärbungskohle). Schmp. 56 bis 56,5°.

$C_{21}H_{20}O_8$ (400,4). Ber. C 63,00, H 5,03. Gef. C 63,1, H 5,1.

Die Verbindung Ib wurde aus Benzin umkristallisiert und schmolz bei 56,5°. Eine Mischprobe mit dem aus Glutarsäureanhydrid und Methylsalicylit dargestellten Präparat zeigte den gleichen Schmp.

Methyl-(o-carbophenoxy-phenyl)-succinat. 15,6 g Salicylsäurephenylester und 15,0 g Bernsteinsäuremethylesterchlorid (37% Überschuß) wurden am Rückflußkühler etwa 3 Stdn. auf 110 bis 140° erwärmt und anschließend etwa 80 Min. bei 120 bis 125° evakuiert. Die Aufarbeitung ergab 23,3 g = 97% d. Th. fast reines Methyl-(o-carbophenoxy-phenyl)-succinat. Farblose Kristalle vom Schmp. 44 bis 44,5° (aus Methanol).

$C_{18}H_{16}O_6$ (328,3). Ber. C 65,85, H 4,91. Gef. C 65,9, H 5,0.

Leicht lösl. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Prüfung einiger der oben angeführten Verbindungen auf biologische Eigenschaften erfolgt an der I. Medizinischen Universitätsklinik in Wien.

Untersuchungen an hochgereinigten Glykogensolen.

Von

M. Pantlitschko und J. Matula.

Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

In einer Reihe von Arbeiten untersuchte *W. Pauli*¹⁻³ mit seinen Mitarbeitern das elektrochemische Verhalten von Kohlehydratsolen (wie Stärke, Dextrine, Gummiarabicum und Agar), bei denen die Fremdelektrolyte durch Dialyse und Elektrodialyse möglichst vollständig entfernt worden waren. Diese Kohlehydrate sind in wäßriger Lösung schwach negativ aufgeladen, stellen also riesige Anionen vor, denen eine äquivalente Menge von positiven Ionen, wie Alkali- und Erdalkalitionen, gegenübersteht. Bei fortschreitender Dialyse werden diese Kationen entfernt und an ihre Stelle treten die H-Ionen des Wassers. Bei vollständiger Reinigung liegt dann ein sogenanntes azidoides Sol oder eine Kolloidsäure vor, wodurch für viele Untersuchungen besonders einfache und übersichtliche Verhältnisse geschaffen werden. So konnte *M. Samec*⁴ an derart gereinigten Stärkesolen als erster die Veresterung der Stärke mit Phosphorsäure feststellen. *Pauli* (l. c.) und Mitarbeiter bestimmten in solchen azidoiden Kohlehydratsolen durch elektrometrische Titration mit Natron- bzw. Barytlaug die Gesamtazidität; diese Gesamtazidität ist nun größer als die aus dem Phosphorsäuregehalt errechnete, bzw. wurde auch im phosphorfreen Sol eine mit verdünnter NaOH bzw. Ba(OH)₂ titrierbare Azidität gefunden, die auf die Anwesenheit einer mittelstarken Säure schließen läßt. *Pauli*³ glaubte Grund zur Annahme zu haben, daß es sich um Glukuronsäure bzw. allgemeiner um Uronsäuren

¹ *W. Pauli* und *L. Palmrich*, Kolloid-Z. **79**, 174 (1937).

² *W. Pauli* und *J. Szper*, Kolloid-Z. **82**, 335 (1938).

³ *W. Pauli* und *L. Sternbach*, Helv. chim. Acta **24**, 317 (1941).

⁴ *M. Samec* und *H. Haerd*t, Kolloidchem. Beih. **12**, 280 (1920).

handle und vermutete, daß auch andere Kohlehydrate und insbesondere das Glykogen gleichfalls derartige Uronsäuregruppen enthalten dürfte.

Als wesentlicher Unterschied gegenüber der Stärke galt der angeblich um etwa eine Zehnerpotenz geringere Phosphorgehalt des Glykogens. Neuere Untersuchungen zeigten, daß der P-Gehalt des Glykogens noch niedriger liegt, so gibt *H. Staudinger*⁵ für ein Präparat aus Miesmuschel, das 16mal aus Alkohol umgefällt wurde, einen P-Gehalt von 0,016% an. Ähnliche Werte fanden *M. Macdowell*⁶, *L. G. Petree* und *C. L. Alsberg*⁷. *G. J. Bell* regenerierte Glykogene aus einem Acetyl- und Benzoylderivat und fand eine Verminderung des P-Gehaltes auf ein Viertel des obigen Wertes, in einzelnen Fällen waren die Präparate phosphorfrei. Auch *K. H. Meyer* hat phosphorfreies Glykogen aus Muschelfleisch hergestellt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Glykogensolen verschiedener Herkunft nach folgenden Hauptgesichtspunkten:

1. Wie weit läßt sich der Phosphorgehalt durch eine möglichst schonende Behandlung, wie es die Dialyse bzw. Elektrodialyse ist, herabsetzen?
2. Sind neben der Phosphorsäure noch andere Säuren für den sauren Charakter des Glykogens verantwortlich?
3. Sind diese Säuren Uronsäuren, bzw. gelingt ihr direkter Nachweis?
4. Schließlich wurde noch das elektrische Leitvermögen und die Viskosität der hochgereinigten Glykogensole untersucht.

Die Anregung zu dieser Untersuchung stammt von Prof. *W. Pauli* in Zürich, dem wir auch für seine freundlichen brieflichen Ratschläge und die Durchsicht des Manuskriptes zu Dank verpflichtet sind.

Darstellung und Reinigung des Glykogens durch Elektrodialyse und Elektrodekantation.

Als Untersuchungsmaterial dienten Glykogenpräparate verschiedener Herkunft und Darstellungsweise. Sie wurden aus Lebern von Kaninchen und Meerschweinchen und aus Muskeln von Kaninchen gewonnen, außerdem wurde ein Präparat der Firma *Merck* verwendet, das aus dem Fleisch der Miesmuschel (*Mytilus edulis*) gewonnen worden war. Die Gewinnung des Leber- und Muskelglykogens erfolgte zum Teil nach der klassischen Methode von *Pflüger*⁸ durch Hydrolyse der Organe in 60%iger Kalilauge bei 100° C, zum Teil nach der von *Rona* und *Eweyck*⁹ angegebenen Art durch Extraktion der Organe in 5%iger Trichloressigsäure. Das *Mercksche* Präparat wurde nach Angabe der Firma durch Extraktion aus Muschelfleisch in heißem Wasser und nachfolgende Behandlung mit Trichloressigsäure gewonnen.

⁵ *H. Staudinger* und *E. Hurmann*, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

⁶ *M. Macdowell*, Chem. Zbl. **1929 I**, 2788.

⁷ *L. G. Petree* und *C. L. Alsberg*, J. biol. Chem. **82**, 385 (1929).

⁸ *E. Pflüger*, Das Glykogen, 2. Aufl. Bonn. 1906.

⁹ *P. Rona* und *C. von Eweyck*, Biochem. Z. **149**, 174 (1924).

Vor ihrer weiteren Reinigung wurde der Aschen- und Phosphorgehalt, die spezifische Drehung sowie die elektrische Leitfähigkeit und der p_H -Wert der 1%igen Lösung ermittelt.

Wie die untenstehende Tabelle 1 zeigt, schwankt der Phosphorgehalt der Rohpräparate innerhalb ziemlich enger Grenzen, etwa um 0,13%; das p_H der 1%igen Lösung liegt in der Nähe des Neutralpunktes und läßt einen Einfluß der Herstellungsmethode erkennen, da die mit Trichloressigsäure hergestellten Präparate nahezu neutral ($p_H = 7,3$), die nach der *Pflüger*-schen⁹ Methode mittels KOH-Hydrolyse gewonnenen ganz schwach alkalisch (p_H zirka 8,2) reagieren. Die p_H -Werte sowie der Phosphorgehalt sind im Hinblick auf die Änderung, die sie bei der Reinigung durch Elektrodialyse erfahren, von besonderem Interesse.

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial	Darstellung	P-Ge- halt in %	Prozent Asche	Spez. Dre- hung	Leitfähigkeit der 1% Lsg. rez. Ohm	p_H der 1% Lsg.
I. Leber (Kaninchen)	<i>Pflüger</i> und <i>Grabe</i>	0,115	0,145	197	$5,96 \cdot 10^{-3}$	8,10
II. Leber (Meer- schweinchen)	<i>Pflüger</i> und <i>Grabe</i>	0,124	0,275	199	—	8,39
III. Leber (Meer- schweinchen)	<i>Rona</i> und <i>Eweyck</i>	0,163	—	194	$8,20 \cdot 10^{-3}$	7,29
IV. Muskel (Kanin- chen)	<i>Pflüger</i> und <i>Grabe</i>	0,135	0,203	—	$6,50 \cdot 10^{-3}$	8,53
V. Muschelfleisch	Handelsprä- parat der Firma <i>Merck</i>	0,126	0,12	192	$6,40 \cdot 10^{-3}$	7,29

Der Aschengehalt und die elektrische Leitfähigkeit stehen offensichtlich mit dem Reinheitsgrad der Präparate im Zusammenhang. Die qualitative Untersuchung der Asche ergab neben Spuren von Eisen hauptsächlich die Anwesenheit von Calcium, Magnesium und Kalium. Der Mittelwert der optischen Drehung (194°) kommt dem von *Gruzsewska*¹⁰ und *Huppert*¹¹ gefundenen Wert von $196,5^\circ$ recht nahe.

Von den Glykogenpräparaten wurden 1%ige Sole hergestellt und diese nun im Elektrodialysierapparat nach *Pauli* elektrodialysiert. Im Verlauf der Elektrodialyse tritt im Inhalt der Mittelzelle (wie dies auch bei anderen Solen der Fall ist) eine scharfe Sonderung in zwei Schichten auf (Elektrodekantation), in eine untere, welche das Glykogen enthält und in eine rein wäßrige Oberschicht, die man abheben und durch destilliertes Wasser ersetzen kann. Dadurch wird einerseits der Reinigungsvorgang beschleunigt, andererseits eine Konzentrierung des Sols bis auf 5% erzielt. Die Dialyse wird so lange fortgesetzt, bis die obere Schicht die Leitfähigkeit der unteren Schicht erreicht und durch mindestens 2 Tage konstant bleibt. Eine ausführliche Beschreibung der Elektrodekantation hat *W. Pauli* gegeben¹².

¹⁰ *Z. Gruzsewska*, *Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere* **102**, 569 (1904).

¹¹ *H. Huppert*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **18**, 137 (1894).

¹² *W. Pauli*, *Helv. chim. Acta* **25**, 137 (1942).

Auf diese Weise wurde eine Reihe hochgereinigter Glykogensole erhalten, die das Versuchsmaterial für die weiteren Untersuchungen bildeten. In Tabelle 2 ist der Gehalt dieser Sole an Glykogen, ihr Phosphorgehalt sowie der Phosphorgehalt des Glykogens und die spezifische Drehung verzeichnet.

Tabelle 2.

Bezeichnung der Sole	Ausgangsmaterial und Darstellung	Glykogengehalt in %	P-Gehalt der Lösung in Mol x 10 ⁻⁵	P-Gehalt des Glykogens in %	Spez. Drehung in Grad	Dauer ED + EDek Tage
A	<i>Merck</i> -Präparataus Muschelfleisch ...	1,69	7,10	0,0126	195,8	16
B	<i>Merck</i> -Präparataus Muschelfleisch ...	1,20	5,07	0,0127	—	17
C	<i>Merck</i> -Präparataus Muschelfleisch ...	1,50	7,59	0,0157	—	17
E	<i>Merck</i> -Präparataus Muschelfleisch ...	1,06	4,95	0,0152	197,3	18
G	<i>Merck</i> -Präparataus Muschelfleisch ...	2,28	10,80	0,0147	—	16
H	<i>Merck</i> -Präparataus Muschelfleisch ...	2,49	11,00	0,0146	—	14
L ₁	Kaninchenleber nach <i>Pflüger</i>	3,63	17,90	0,0158	195,8	17
L ₁₂	Kaninchenleber nach <i>Pflüger</i>	4,00	19,00	0,0151	196,0	20
L ₂	Meerschweinchenleber nach <i>Pflüger</i>	4,20	19,30	0,0142	197,2	19
L ₃	Meerschweinchenleber nach <i>Rona</i> und <i>Eweyck</i>	3,12	16,10	0,0160	196,8	18
M	Kaninchenmuskel nach <i>Pflüger</i>	1,86	9,00	0,0151	196,7	16
Mittelwert ...				0,0147	196,5	

Die Sole zeigten leichte Opaleszenz und waren nahezu farblos. Sie reagierten deutlich sauer, das p_H liegt je nach Konzentration zwischen 3,5 bis 4 (vgl. Tabelle 6). Der Mittelwert der optischen Drehung ist identisch mit dem in der Literatur angegebenen Wert (siehe oben).

Der Phosphorgehalt des elektrodialysierten Glykogens.

Durch die Elektrodialyse und E-Dekantation wird der größte Teil des Phosphors, der ursprünglich in den Rohpräparaten vorhanden war, entfernt. Aus der folgenden Tabelle 3 ist die Verminderung des Phosphorgehaltes für die verwendeten fünf Rohpräparate verschiedener Herkunft und Darstellung zu ersehen.

Der verbleibende Rest, der auch bei weiterer Fortsetzung der Elektrodialyse nicht mehr verringert werden kann, zeigt bei allen Präparaten

trotz ihrer verschiedenen Herkunft und Darstellung eine auffallende Übereinstimmung, er beträgt im Mittel etwa 0,015%.

Tabelle 3. Verminderung des P-Gehaltes durch Elektrodialyse.

Ausgangsmaterial	Darstellungsmethode	P-Gehalt vor der E. D.	P-Gehalt nach der E. D. in %	Ver- minderung des P in %
Kaninchenleber	<i>Pflüger und Gräbe</i>	0,115	0,0153	86
Kaninchenmuskel	<i>Pflüger und Gräbe</i>	0,135	0,0151	89
Meerschweinchenleber . .	<i>Pflüger und Gräbe</i>	0,223	0,0142	88
Meerschweinchenleber . .	<i>Rona und Eweyck</i>	0,163	0,0160	90
Muschelfleisch	Handelspräparat	0,127	0,0152	88

Da der Gedanke naheliegt, daß die Entfernung des Phosphors auf eine durch die Elektrodialyse bewirkte Abspaltung einer ursprünglich veresterten Phosphorsäure zurückzuführen ist, wurde folgender Versuch unternommen: Ein hochgereinigtes Glykogensol (L_1) wurde nach der Methode von *J. Kerb*¹³ phosphoryliert (mit POCl_3). Dadurch wurde der Phosphorgehalt von 0,0153 auf 1,556 erhöht¹⁴.

Das phosphorylierte Glykogen war nach seiner Ausfällung durch Alkohol in Wasser unlöslich. Es konnte daher mit Wasser bis zum Verschwinden der überschüssigen Phosphat- und Chlorionen gewaschen werden. Es stellt ein rein weißes Pulver vom Aussehen des natürlichen Glykogens vor, ist aber, wie erwähnt, nicht ohne weiters in Wasser löslich, sondern quillt nur etwas auf. Mit Jod färbt es sich, wie das normale Glykogen, rotbraun. Es war hingegen in 10- bis 15%iger Kalilauge leicht löslich.

Das in Kalilauge gelöste Präparat wurde mit Essigsäure neutralisiert, wobei es in Lösung bleibt, und konnte nun ohne auszufallen neuerlich elektrodialysiert werden. Es erfolgt auch bei tagelanger Dialyse keine wesentliche Änderung des P-Gehaltes, ebenso verhielt sich das gereinigte, aber nicht phosphorylierte Sol L_1 bei gleicher Behandlung (siehe Tabelle 4).

Die veresterte Phosphorsäure wird demnach durch Elektrodialyse nicht in nennenswerter Menge abgespalten.

¹³ *J. Kerb*, Biochem. Z. **100**, 3 (1919).

¹⁴ Abweichend von der Vorschrift nach *J. Kerb* wurde die bei der Phosphorylierung freiwerdende Salzsäure nicht mit Calciumkarbonat abgestumpft, sondern es wurde vorsichtig die zur Neutralisation der Salzsäure notwendige Menge Kalilauge zugesetzt. Dadurch konnte der P-Gehalt in einem Akt von 0,0153% auf 1,56% hinaufgesetzt werden. Bei der ursprünglichen Vorschrift gelingt es nicht, den P-Gehalt bei einmaliger Phosphorylierung über 1% zu bringen. *W. Z. Hassid* und *J. L. Charkoff*, welche ebenfalls Glykogen phosphorylierten, mußten den Vorgang siebenmal wiederholen, bis sie einen P-Gehalt von 1,73% erreichten.

Tabelle 4.

	Phosphorgehalt vor der E. D. in %	Phosphorgehalt nach der E. D. in %
Phosphoryliertes Glykogensol L ₁	1,556	1,552
Glykogensol L ₁	0,0153	0,0151

Eine weitere Herabsetzung des P-Gehaltes ist nur nach Erhitzen im Autoklaven möglich. Das Sol L₁ wurde 40 Min. lang im Autoklaven auf 140° C erhitzt und darnach elektrodialysiert. Der Phosphorgehalt sank dabei etwa um die Hälfte von 0,0153% auf 0,0074% ab. Dabei findet aber bereits ein Abbau des Glykogens statt, wie das Auftreten reduzierender Substanzen, sowie das Aussehen des Sols beweist. Während das phosphorylierte und das gereinigte Sol nahezu klar — nur leicht opaleszent — und farblos sind, ist das wie oben behandelte Sol stark trüb und gelb gefärbt.

Der auffällig konstante Phosphorgehalt des elektrodialysierten Glykogens entspricht also tatsächlich der als Ester gebundenen Phosphorsäure und ist in guter Übereinstimmung mit den in der Einleitung erwähnten Werten, die *Staudinger*¹⁵ und andere Forscher an auf andere Weise gereinigten Glykogenpräparaten feststellten. Damit fällt die in der Literatur vielfach anzutreffende Behauptung weg, daß der Unterschied zwischen Stärke und Glykogen hauptsächlich im höheren Phosphorgehalt der ersteren liegen sollte. *Samec* gibt in seiner „Kolloidchemie der Stärke“ für hochgereinigte Stärkepräparate verschiedener Herkunft folgende Werte an: Kartoffel 0,112% P, Reis 0,039% P, Weizen 0,105% P, Herbstzeitlose 0,016% P.

Es besitzt also jede Stärkeart ihren individuellen Phosphorwert, der meist, aber nicht immer, höher ist als der des Glykogens. Der P-Gehalt des Glykogens ist aber unabhängig von Herkunft und Gewinnung konstant. Der Unterschied beider Kohlehydrate ist wohl in erster Linie in der Struktur gelegen.

p_H und Leitfähigkeit.

Die elektrodialysierten Glykogensole reagieren zum Unterschied von den neutralen oder leicht alkalisch reagierenden Ausgangssolen deutlich sauer. Die Elektrodialyse hat ihre Umwandlung in azidoide Sole oder Kolloidsäuren (Glykogenphosphorsäuren) bewirkt; großen kolloiden Anionen stehen H-Ionen als Gegenionen gegenüber. Die elektrische Leitfähigkeit der gereinigten Sole ist im Fall einer restlosen

¹⁵ *H. Staudinger*, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. 1941.

Überführung in ein azidoides Sol nur durch das Leitvermögen des Kolloidions und der vorhandenen H-Ionen bedingt. Man kann daher aus der Leitfähigkeit des Sols annähernd die H^+ -Aktivität berechnen; diese müßte dann mit der direkt gemessenen H^+ -Aktivität übereinstimmen, da bei den vorliegenden geringen Konzentrationen Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizient praktisch übereinstimmen.

Es wurden daher die spezifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Sole gemessen und ihr p_H bzw. ihre H^+ -Aktivität potentiometrisch bestimmt. Aus der spezifischen Leitfähigkeit wurde aus dem bekannten Äquivalentleitvermögen des H-Ions ($U = 350$) und unter der plausiblen Annahme, daß das Äquivalentvermögen des kolloiden Anions $V = 50$ rez. Ohm beträgt¹⁶, die H^+ -Aktivität berechnet. In der Tabelle 5 sind die untersuchten Sole nach ihrer Glykogenkonzentration geordnet. In der ersten Kolonne sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Sole, in der zweiten die elektrometrisch gemessenen p_H -Werte und die entsprechenden H^+ -Aktivitäten a_H verzeichnet. In der letzten Kolonne sind die aus der Leitfähigkeit berechneten H^+ -Konzentrationen angegeben.

Tabelle 5.

Sol	% Glykogen	Spez. Leitfähigkeit 10 ⁻⁵	p _H	a _H	a _H aus Leitfähigkeit berechnet
			gemessen		
E	1,06	4,22	3,99	1,02 · 10 ⁻⁴	1,05 · 10 ⁻⁴
B	1,20	4,47	3,99	1,02 · 10 ⁻⁴	1,10 · 10 ⁻⁴
C	1,50	6,24	3,82	1,51 · 10 ⁻⁴	1,56 · 10 ⁻⁴
A	1,69	5,35	3,85	1,41 · 10 ⁻⁴	1,35 · 10 ⁻⁴
M	1,86	7,65	3,76	1,74 · 10 ⁻⁴	1,91 · 10 ⁻⁴
G	2,28	8,30	3,66	2,19 · 10 ⁻⁴	2,18 · 10 ⁻⁴
H	2,49	8,80	3,65	2,29 · 10 ⁻⁴	2,22 · 10 ⁻⁴
L ₃	2,82	11,80	3,55	2,82 · 10 ⁻⁴	2,95 · 10 ⁻⁴
L ₁	3,47	13,70	3,46	3,47 · 10 ⁻⁴	3,43 · 10 ⁻⁴
L ₁₂	4,00	16,30	3,44	3,56 · 10 ⁻⁴	4,07 · 10 ⁻⁴
L ₂	4,20	12,70	3,48	3,48 · 10 ⁻⁴	3,18 · 10 ⁻⁴

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen H^+ -Aktivitäten ist, wie die beiden letzten Kolonnen der Tabelle 5 zeigen, tatsächlich eine recht gute und ein Beweis, daß die elektrodialysierten Glykogenlösungen rein azidoide Sole (Kolloidsäuren) sind, das heißt, sie enthalten außer H-Ionen keine anderen Kationen.

¹⁶ Vgl. W. Pauli und J. Szper, Kolloid-Z. 82, 335 (1938), die bei analogen Berechnungen bei Dextrinen und löslicher Stärke für die Beweglichkeit des kolloiden Anions ebenfalls den mittleren Wert von 50 rez. Ohm verwendeten.

Die konduktometrische Titration der Glykogensole.

Die Gesamtazidität läßt sich durch pH -Bestimmungen oder Leitfähigkeitsmessungen nicht ermitteln, da wegen der unvollständigen Dissoziation der größere Teil der H -Ionen inaktiv ist. Diese kann vielmehr durch Titration gegen eine starke Lauge ermittelt werden. Die Glykogensole wurden konduktometrisch gegen CO_2 -freie Natronlauge bzw. Barytlauge titriert. Die Leitfähigkeit sinkt infolge des Verschwindens der H -Ionen, erreicht im Neutralitätspunkt ein Minimum und steigt

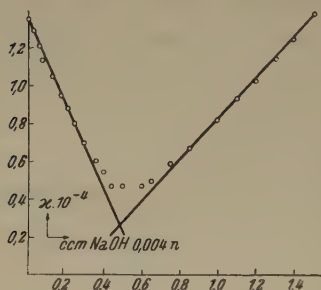


Abb. 1.

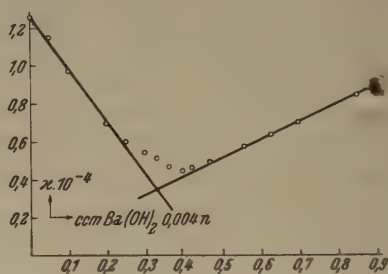


Abb. 2.

bei Laugenüberschuß rasch an. Dieses Minimum ist in unserem Falle, wo es sich um eine schwächere Säure handelt, infolge der Hydrolyse des gebildeten Salzes verbreitert, und der Neutralitätspunkt wurde daher graphisch durch den Schnittpunkt der an die steilen Kurvenäste der Titrationskurve gelegten Tangenten ermittelt. In den beiden Tabellen 6a und 6b ist als Beispiel der Verlauf der Titration des Sols L_1 gegen 0,004 n Natronlauge, bzw. 0,004 n Barytlauge wiedergegeben. Die Titration geschah in einem eigenen, mit einer Mikrobürette versehenen Leitfähig-

Tabelle 6a. Titration von Sol L_1 mit NaOH.
3 ccm Sol L_1 + 0,004 n NaOH.

ccm NaOH	Leitfähigkeit 10^{-4} rez. Ohm	Leitfähigkeit korr. 10^{-4}	ccm NaOH	Leitfähigkeit 10^{-4}	Leitfähigkeit korr. 10^{-4}
0,00	1,37	1,37	0,50	0,402	0,468
0,03	1,28	1,29	0,60	0,394	0,473
0,06	1,19	1,21	0,65	0,412	0,502
0,694	1,10	1,13	0,75	0,471	0,590
0,13	1,01	1,05	0,85	0,521	0,669
0,17	0,897	0,948	1,00	0,615	0,820
0,21	0,828	0,881	1,10	0,676	0,925
0,25	0,740	0,802	1,20	0,736	1,03
0,30	0,635	0,698	1,30	0,792	1,14
0,356	0,544	0,609	1,40	0,845	1,24
0,402	0,485	0,550	1,50	0,930	1,39

keitsgefäß. Die graphische Darstellung des Titrationsverlaufes ist aus Abb. 1 und 2 zu ersehen.

Tabelle 6b.
2 ccm Sol $L_1 + 0,004 \text{ n Ba(OH)}_2$.

ccm BaOH	Leitfähigkeit $\times 10^{-4}$ rz. Ohm	Leitfähigkeit korr. 10^{-4}	ccm BaOH	Leitfähigkeit $\times 10^{-4}$	Leitfähigkeit korr. $\times 10^{-4}$
0,00	1,24	1,24	0,39	0,370	0,443
0,05	1,14	1,15	0,42	0,370	0,460
0,10	0,912	0,966	0,47	0,389	0,481
0,20	0,629	0,692	0,56	0,436	0,557
0,25	0,531	0,598	0,63	0,472	0,620
0,30	0,467	0,537	0,70	0,513	0,692
0,33	0,435	0,507	0,85	0,597	0,840
0,36	0,392	0,462			

Der Schnittpunkt der an die steilen Kurvenäste (Abb. 1 und 2) gelegten Tangenten ergibt, daß zur Neutralisation von 3 ccm Sol mit 0,004 n Natronlauge 0,485 ccm Lauge zur Titration von 2 ccm Sol mit 0,004 n Barytlauge 0,335 ccm Lauge erforderlich waren. Daraus berechnet sich für die Gesamtazidität c_H eine Konzentration von $6,60 \times 10^{-4} \text{ n}$ bzw. $6,65 \times 10^{-4} \text{ n}$.

Derartige Titrationen wurden auch bei anderen Solen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die durch Titration mit Natronlauge bzw. Barytlauge erhaltenen Werte nicht, wie im angeführten Beispiel immer übereinstimmen, sondern öfters beträchtlich voneinander abweichen (Tabelle 7).

Tabelle 7. Gesamtazidität (c_H), ermittelt aus der konduktometrischen Titration mit Natron- bzw. Barytlauge.

Sol	% Glykogen	$c_H \cdot 10^4$ titr. mit Na(OH)	$c_H \cdot 10^{-4}$ titr. mit Ba(OH) ₂
B	1,20	1,47	2,70
A	1,69	1,57	3,29
M ₂	1,86	2,52	3,51
L ₁	3,63	6,60	6,65
L ₁₂	4,00	6,29	6,61
L ₂	4,20	6,08	6,21

Die Titration mit Barytlauge und Natronlauge führt demnach nur bei den konz. Solen zu annähernd gleichen Ergebnissen, bei den verd. Solen liegen die mit Barytlauge erhaltenen Werte durchwegs höher als die Natronlaugewerte. Diese Differenz der Titrationskurven von Natron- und Barytlauge ist schon von *Pauli*¹⁷⁻²⁰ auch bei anderen azidoiden Kolloidsolen, sowohl anorganischen als

¹⁷ W. Pauli und A. Laub, Kolloid-Z. 78, 295 (1937).

¹⁸ W. Pauli und W. Kölbl, Kolloid-Z. 80, 175 (1937).

¹⁹ W. Pauli und Th. Schild, Kolloid-Z. 72, 165 (1936).

²⁰ W. Pauli und J. Baczewski, Kolloid-Z. 69, 69 (1935).

organischen, beobachtet und damit erklärt worden, daß die Inaktivierung und die Anlagerung beim Bariumion größer als beim Natriumion ist, das heißt, die gut löslichen Natriumsalze schwächerer Säuren erfahren in höherer Verdünnung eine stärkere Hydrolyse als die schwerlöslichen Bariumsalze. In höheren Konzentrationen wird diese Hydrolyse zurückgedrängt und die Titrationswerte mit Natronlauge nähern sich jenen mit Barytlauge erhaltenen. Jedenfalls werden die inaktiven H-Ionen durch Barytlauge vollständiger als durch Natronlauge erfaßt.

Wäre nun die Gesamtazidität des Glykogens bloß durch die mit ihm veresterten Phosphorsäuren bedingt, so müßte das Ergebnis der Titration mit dem Phosphorsäuregehalt in Übereinstimmung stehen. Wie aus folgender Tabelle 8 hervorgeht, ist dies aber nicht der Fall, die Gesamtazidität ist beträchtlich größer. In dieser Tabelle ist die durch Titration mit Barytlauge ermittelte Gesamtazidität (c_H) sowie die maximale Konzentration der aus der Phosphorsäure stammenden H-Ionen (n_H) angegeben. Letztere wurde aus dem Phosphorgehalt (vgl. Tabelle 2) errechnet unter Berücksichtigung des Umstandes, daß man der im Glykogen vorhandenen Phosphorsäure nur zwei dissoziablen H-Ionen zuordnen kann. Das dritte dient zur Veresterung mit dem Glykopyranoserest. In der letzten Kolonne der Tabelle ist die Differenz beider Werte $c_H - n_H$ verzeichnet.

Tabelle 8.

Sol	% Glykogen	$c_H \cdot 10^{-4}$	$n_H \cdot 10^{-5}$	$c_H - n_H \cdot 10^{-4}$
E	1,06	2,59	0,99	1,50
B	1,20	2,70	1,14	1,56
A	1,69	3,29	1,42	1,87
C	1,50	3,15	1,52	1,63
M	1,86	3,51	1,80	1,71
L_3	3,11	5,10	3,10	2,00
L_1	3,63	6,65	3,58	3,07
L_{12}	4,00	6,61	3,80	2,81
L_2	3,20	6,21	3,86	2,35

Daraus geht hervor, daß neben der veresterten Phosphorsäure noch andere saure Gruppen vorhanden sein müssen.

Wie schon erwähnt, haben *Pauli* und *Szper*² durch elektrometrische Titration phosphorhaltiger hochgereinigter Dextrine und Stärkepräparate saure Gruppen neben der Phosphorsäure festgestellt. Desgleichen wurden auch bei phosphorfreien Dextrinen und Stärkepräparaten bemerkenswerte Mengen saurer Gruppen festgestellt, die nach ihrem elektrochemischen Verhalten einer mittelstarken Säure entsprechen. Aus dem elektrochemischen Verhalten zogen die Verfasser den Schluß, daß es sich höchstwahrscheinlich um Uronsäuregruppen handeln müsse. Auch

bei anderen hochpolymeren Kohlehydraten, wie Tragant, Gummi-arabicum, führen *Pauli* und Mitarbeiter³ den sauren Charakter auf Glukuronsäure bzw. Uronsäure zurück. Direkt festgestellt wurde Glukuronsäure von *E. Schmidt*²¹ in Buchenholzcellulose, in gebleichter Strohcellulose haben *K. G. Schwalbe* und *Feldmann*²² diese Säuren auch quantitativ bestimmt.

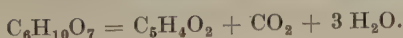
Es wurde daher versucht, die Glukuronsäure im Glykogen direkt qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Nachweis der Glukuronsäure im Glykogen.

Zum qualitativen Nachweis der Glukuronsäure im Glykogen wurde die Naphthoresorcinprobe nach *Tollens* versucht. 5 ccm der fraglichen Lösung wurden mit 0,5 bis 1 ccm einer 1% alkohol. Naphthoresorcinlösung und der gleichen Menge konz. Salzsäure versetzt und aufgeköcht. Nach Abkühlung wird die Probe mit Äther geschüttelt. Bei Anwesenheit von Glukuronsäure färbt sich der Ätherauszug rot bis blauviolett. In unserem Fall liegt die Schwierigkeit darin, daß die Glukuronsäure, falls überhaupt vorhanden, in sehr geringer Menge neben einem Überschuß von Glukose anwesend ist.

Glykogen ergab nun bei der Anstellung der *Tollens*schen Probe einen rot gefärbten Ätherauszug. Da dieser Befund uns nicht eindeutig genug erschien, wurden die Ätherauszüge mehrerer Proben vereinigt, der Äther am Wasserbad abgedampft, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nochmals die Naphthoresorcinprobe durchgeführt. Der Ätherauszug zeigte nun die für den positiven Ausfall der Probe charakteristische tiefe Violettfärbung und im Spektroskop die für diesen Farbstoff kennzeichnenden Absorptionsstreifen nahe der *D*-Linie. Eine Auswertung der Probe für eine quantitative kolorimetrische Bestimmung der Glukuronsäure mißlang, da anwesende Aldehyde und Ketone das Naphthoresorcin abfangen und die Resultate stören.

Es wurde daher zur quantitativen Bestimmung kleiner Glukuronsäuremengen neben einem Überschuß von Glukose die Glukuronsäurebestimmung von *Tanabe* versucht. Dieses Verfahren beruht darauf, daß beim Erhitzen von Glukuronsäure mit konz. Salzsäure Furfurol gebildet wird:



Dieser Aldehyd wird mit Natriumbisulfit in die Additionsverbindung übergeführt, das überschüssige Bisulfit durch Jod oxydiert und der Überschuß von Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Um die Brauchbarkeit dieser Methode für den vorliegenden Zweck zu überprüfen, wurden zuerst Proben, die bekannte kleine Mengen von Glukuronsäure neben einem Überschuß diverser Zuckerarten enthielten, untersucht.

Die Glukuronsäure wurde nach der Vorschrift von *Neuberg* und *Lachmann* aus dem Harn von mit Menthol gefütterten Kaninchen als Ammoniumsalz der Mentholglukuronsäure analysenrein hergestellt. Auf die Darstellung der freien Glukuronsäure wurde wegen ihrer Unbeständigkeit verzichtet. Das Salz wird zuerst mit eiskaltem Ammoniakwasser und mit kaltem Wasser

²¹ *E. Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2345 (1937).

²² *K. G. Schwalbe* und *G. A. Feldmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1534 (1925).

gewaschen. Die vollständige Reinigung gelingt leicht durch Auflösen des Salzes in kalter 8% Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung erhält man rein weiße Nadeln, die sich leicht verfilzen. Ein genauer Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen, da schon vorher eine Zersetzung unter Ammoniakabscheidung erfolgt. Der ungefähre Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 180°. Die von *Neuberg* und *Lachmann* behauptete leichte Zersetzlichkeit des Ammoniumsalzes unter Ammoniakabspaltung konnte nicht bestätigt werden. Auch bei tagelangem Trocknen über konz. Schwefelsäure wurde keine Gewichtsabnahme beobachtet.

Zunächst wurden Testbestimmungen bei Anwesenheit von Glucose vorgenommen. Es zeigte sich jedoch, daß die Handelsglucose wesentliche Mengen furfurolbildender Substanzen enthält. Dies hatte schon 1909 *Neuberg* festgestellt und daraus auf einen Fehler der Methode *Tanabes* geschlossen. Nun wird die Glucose aber in der Technik aus Stärke dargestellt, die nach *Pauli* und *Szper*² Glukuronsäure enthält. Es wurden daher andere Zuckerarten, wie Galaktose, Fruktose, Milchezucker und Maltose, geprüft, die sämtliche bei der Destillation mit Salzsäure kein Furfurol ergaben.

Für die Testbestimmungen wurde Fruktose verwendet, der kleine abgewogene Mengen von mentholglukuronsaurem Ammonium zugesetzt wurden, und nun in den Gemischen die Glukuronsäure nach der Methode von *Tanabe* bestimmt. In Tabelle 9 ist das Ergebnis von 3 Bestimmungen verzeichnet.

Tabelle 9.

Verhältnis Glukuronsäure zu Fruktose	Menge des Mentholglukuronsauren NH ₄ in mg	Glukuronsäure berechnet in mg	Glukuronsäure gefunden in mg	Fehler in %
1 : 1500	2,7	1,33	1,18	— 11
1 : 680	6,0	2,94	2,70	— 8
1 : 900	4,5	2,21	2,35	+ 6

Es ist demnach möglich, sehr kleine Mengen Glukuronsäure in Gegenwart eines großen Überschusses anderer Kohlehydrate annähernd auf etwa plus oder minus 10% genau zu bestimmen. Nachdem also die Brauchbarkeit der Methode für unsere Zwecke erwiesen war, wurde sie zur quantitativen Bestimmung der Glukuronsäure im Glykogen verwendet. Zur Untersuchung gelangte das nicht weiter gereinigte Handelspräparat der Firma *Merck*. Das Ergebnis zweier Parallelbestimmungen ist in Tabelle 10 verzeichnet.

Auf 1 g Glykogen entfallen also im Mittel etwa 3,4 mg Glukuronsäure. Wir können nun aber auch die Glukuronsäure aus den früher gefundenen Differenzen zwischen Gesamtazidität und Phosphorsäure ($c_H - n_H$) berechnen (vgl. Tabelle 8).

In Tabelle 11 ist die Berechnung für die einzelnen untersuchten Glykogensole durchgeführt. Das Molekulargewicht der Glukuronsäure beträgt 194.

Ziehen wir zum Vergleich nur die Sole A, B, C und E heran, die aus dem *Merck*-Präparat (Muschelfleisch) gewonnen wurden, so enthalten sie im Durchschnitt 2,4 mg Glukuronsäure pro 1 g Glykogen, welcher Wert größenordnungsgemäß mit der direkten quantitativen Bestimmung (Mittelwert etwa 3,4 mg) in relativ guter Übereinstimmung ist. Die Werte für die konzentrierteren Sole L₁, L₂, L₃ und M, welche Glykogen aus Leber bzw. Muskeln aus Meerschweinchen und Kaninchen enthalten, sind niedriger, durchschnittlich etwa 1,4 mg pro Gramm Glykogen. Inwieweit hier tatsächlich ein Unterschied zwischen Glykogen verschiedener Herkunft vorliegt, müßte noch näher untersucht werden.

Tabelle 10.

Glykogen- menge in g	Glukuronsäure in mg	mg Glukuron- säure pro 1 g Glykogen
1,1	4,3	3,9
2,5	7,2	2,9

Tabelle 11. Glukuronsäuregehalt verschiedener Sole, berechnet aus der Differenz ($c_H - n_H$).

Sol	g Glykogen im Liter	$c_H - n_H \cdot 10^{-4}$	g Glukuron- säure im Liter $\cdot 10^{-2}$	mg Glukuron- säure pro g Glykogen
A	16,9	1,87	3,63	2,15
B	12,0	1,56	3,03	2,53
C	15,0	1,63	3,15	2,11
E	10,6	1,50	2,91	2,74
L ₁	36,3	3,22	5,90	1,62
L ₁₂	40,0	2,81	5,44	1,35
L ₂	42,0	2,35	4,56	1,09
L ₃	31,1	2,00	3,88	1,25
M	18,6	1,71	3,31	1,78

Aus diesen Daten läßt sich schätzungsweise die Zahl der Uronsäure-ester im Glykogenmolekül berechnen. Die Molarität der Monosereste pro Gramm Glykogen beträgt $1/162 = 0,00617$, der durchschnittliche Gehalt an Glukuronsäure $2,4 \cdot 10^{-3}$ pro Gramm Glykogen, die Molarität also $1,24 \cdot 10^{-5}$. Es entfallen daher auf einen Glukuronsäurerest $0,00617 : 0,0000124 = 500$ Monosereste. Entsprechend dem durchschnittlichen Phosphorgehalt von $0,0147\%$ beträgt die Molarität der Phosphorsäure $4,74 \cdot 10^{-5}$. Es entfällt daher ein Phosphorsäurerest auf $0,00617 : 0,0000574 = 130$ Monosereste.

Nimmt man das mittlere Molekulargewicht von *Samec* an, so entfallen auf ein Molekül Glykogen etwa 1 bis 2 Glukuronsäuregruppen; bei dem wesentlich höheren Molekulargewicht von *Oakley* und *Young*

und *K. H. Meyer* würden durchschnittlich 20 bis 70 Uronsäurereste einem Glykogenmolekül zukommen.

Vergleicht man den Glukuronsäuregehalt des Glykogens mit dem anderer in dieser Hinsicht untersuchten Kohlehydrate, so ist er sehr niedrig. So finden *E. Schmidt*²¹ bei Buchenholzcellulose auf 100 Monosaccharide, *Pauli* und *Szper* bei löslicher Stärke auf 4 bis 5, bei Dextrinen auf etwa 20 Monosaccharide je eine Uronsäuregruppe.

Viskosimetrisches Verhalten des gereinigten Glykogens.

Zum Abschluß mögen noch die Ergebnisse einiger Untersuchungen über die innere Reibung der gereinigten Sole mitgeteilt werden. Nach *Staudinger*¹⁵ ist das Glykogen ein typisches Beispiel für ein Sphärokolloid, also ein Kolloid mit kugelförmigen Teilchen. Für Lösungen solcher Kolloide gilt die Beziehung:

$$\frac{\eta_{\text{spez.}} \cdot s}{c} = K$$

wobei $\eta_{\text{spez.}}$ die spezifische Viskosität (= relative Viskosität — 1), c die Konzentration in Gramm pro Liter und s das spezifische Gewicht des Gelösten (bei Glykogen ist $s = 1,55$) bedeutet. Die Konstante K beträgt bei nicht solvatisierten Kolloiden unabhängig von der sonstigen Beschaffenheit der Teilchen und der Konzentration 0,0025. Bei solvatisierten Kolloiden ist K größer und das Verhältnis zur theoretischen Konstante K kann als Maß der Volumbeanspruchung dienen. Bei hohen Konzentrationen freilich ist K nicht mehr konstant, sondern nimmt beträchtlich zu. Bei Solen, deren Teilchen nicht kugelförmig sind, ist

Tabelle 12. Viskosität von Glykogensolen.

Sol	c	$\eta_{\text{rel.}}$	$\frac{\eta_{\text{spez.}}}{C}$	$\frac{\eta_{\text{spez.}}}{C} \cdot s = K$
G	5,7	1,0572	0,0103	0,0159
	11,5	1,1108	0,0097	0,0151
	22,8	1,2174	0,0095	0,0148
H	6,23	1,0659	0,0106	0,0164
	12,45	1,1268	0,0102	0,0158
	24,90	1,2558	0,0103	0,0159
L	20,05	1,2056	0,0103	0,0159
	40,10	1,5870	0,0146	0,0227
Nach <i>Staudinger</i> , für Glykogen gelöst in 0,1 n CaCl_2	10	—	0,0080	0,013
	20	—	0,0082	0,013
	30	—	0,0087	0,014
	50	—	0,0098	0,016
	100	—	0,0144	0,023

der Wert von K auch in niederen Konzentrationen nicht konstant, sondern nimmt mit der Konzentration von vornherein zu.

Es wurde die relative Reibung einiger elektrodialysierter Sole bei verschiedenen Verdünnungen im *Ostwaldschen* Viskosimeter gemessen und der Wert K berechnet. In der Tabelle 12 sind die gewonnenen Ergebnisse verzeichnet und zum Vergleich ist auch eine Messungsreihe *Staudingers* an einer Glykogenlösung in 1/10 n Calciumchloridlösung wiedergegeben.

Wie Tabelle 12 zeigt, ist der Wert K bis zu etwa 2,5% Lösungen konstant und beträgt abgerundet 0,016. Bei höheren Konzentrationen (vgl. Sol L) nimmt er aber rasch zu und beträgt für eine 4%ige Lösung 0,023. Vergleicht man damit die Werte von *Staudinger*, so liegt der Wert für K im Bereiche der niedrigeren Konzentrationen bis etwa 3% etwas tiefer und nimmt auch mit Anstieg der Konzentration langsam zu. Erst die 10%ige Lösung hat den gleichen Wert wie in unserem Fall die 4%. Das spricht für eine stärkere Solvation der elektrodialysierten Sole. Ihr K -Wert ist mehr als das 6fache jener der *Staudingerschen* Sole und etwa das 5fache der theoretischen Konstante 0,0026.

Im Gegensatz hierzu haben *K. H. Meyer* und *R. Jeanloz*²³ bei azetylierten Glykogenlösungen im Bereich von 1 bis 4% keine Konstanz, sondern wachsende K -Werte gefunden und schließen daraus, daß keine vollkommene Kugelgestalt der Glykogenmoleküle vorliegt.

Um die Temperaturbeständigkeit der Glykogenlösungen zu prüfen, wurde auch die Viskositätsänderung der Sole bei Erwärmen und nachfolgender Abkühlung im Bereich von 20 bis 90° C untersucht. Die Messungen wurden in einem *Höpplerschen* Viskosimeter durchgeführt und sind in Abb. 3 dargestellt. Die Werte sind auf beiden Wegen identisch. Erwärmungs- und Abkühlungskurve decken sich völlig, irreversible Änderungen der Hydratation oder andere Faktoren, die die Viskosität beeinflussen, treten innerhalb dieses Temperaturbereiches nicht ein.

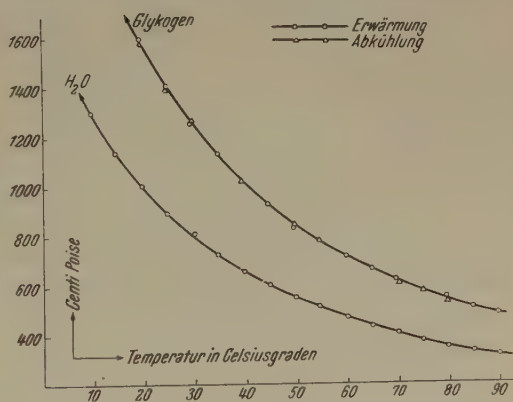


Abb. 3.

²³ *K. H. Meyer* und *R. Jeanloz*, *Helv. chim. Acta* **26**, 1788 (1943).

Damit steht auch das Verhalten des elektrischen Leitvermögens in diesem Temperaturbereich im Einklang. Das Leitvermögen ändert sich streng linear (Temperaturkoeffizient 2% pro Grad) und ist bei Rückkehr zur Ausgangstemperatur unverändert geblieben. Es findet also keine nachweisbare Abspaltung der veresterten Phosphorsäure statt, die sich sonst in einer irreversiblen Erhöhung der Leitfähigkeit kundgeben müßte. Eine solche Erhöhung haben *Pauli* und *Palmrich*¹ bei Agar-solen festgestellt, welche beim Erwärmen oder sogar bei längerem Stehen die im Agar veresterte Schwefelsäure abspalten. Eine merkliche Abspaltung der Phosphorsäure erfolgt in Glykogenlösungen, wie früher schon erwähnt, erst bei Temperaturen über 140° C.

Zusammenfassung.

1. Glykogene verschiedener Herkunft (Muscheln, Leber und Muskel von Kaninchen und Meerschweinchen) und Darstellung wurden durch Elektrodialyse aschefrei gereinigt. Der Phosphorgehalt aller dieser Glykogene ist nahezu konstant und beträgt im Mittel 0,015%.

2. Die gereinigten Glykogensole sind „azidoide“ Sole (Kolloidsäuren); sie stellen Lösungen eines Glykogenphosphorsäureesters dar.

3. Die durch konduktometrische Titration mit Barytlauge bestimmte Gesamtazidität ist größer als dem Phosphorsäuregehalt entsprechen würde. Es sind neben der Phosphorsäure demnach noch andere saure Gruppen anwesend.

4. Die Anwesenheit von Glukuronsäure wurde qualitativ durch die Naphthoresorcinprobe nach *Tollens* nachgewiesen.

5. Es wurde auch versucht, nach der von *Tanabe* angegebenen Methode die Glukuronsäure quantitativ zu bestimmen. Die erhaltenen Resultate stimmen relativ gut mit der aus den elektrochemischen Daten errechneten Mengen überein.

6. Darnach entfallen im Glykogen auf etwa 500 Monosereste eine Uronsäuregruppe und etwa 4 Phosphorsäuregruppen.

7. Die Abhängigkeit der Viskosität der gereinigten Sole von Konzentration und Temperatur wurde untersucht.

Veränderungen der Molekülgestalt bei chemischen Umsetzungen der Stärkesubstanzen.

Von
M. Samec.

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Wissenschaften in
Ljubljana.

(Eingelangt am 12. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Polysaccharid „Stärke“ tritt bekanntlich in zwei Formen auf. Die Moleküle der Amylosen bestehen aus einer geraden Kette, die Moleküle des Amylopektins und vieler seiner Abkömmlinge sind buschartig verzweigt. Diese verschiedene organische Struktur bedingt auch eine verschiedene Molekülgestalt. Die Amylosenmoleküle sind mehr oder weniger gestreckt, die Amylopektinmoleküle kugelig. Die Moleküle der Amylosen können spiralig zusammengewunden oder mäanderartig gestreckt sein.

Eine gewisse Schätzung der Molekelgestalt ermöglicht bekanntlich die Viskositätsformel von H. Staudinger,

$$\frac{\eta_{sp}}{c_g} = K \cdot M,$$

welche auf der Raumbeanspruchung der Moleküle beim Strömen aufgebaut ist. Bei gleichem Molekulargewicht ist die Viskosität um so größer, je gestreckter die Moleküle sind.

Wir haben an mehreren Stärkesubstanzen die Viskosität und das Molekulargewicht experimentell bestimmt und die Konstante berechnet. Es ergab sich vor allem eine große Verschiedenheit dieser Konstante bei den unverzweigten und verzweigten Formen der Stärkesubstanzen.

Während der Hydrolyse der Kartoffelamylosen mit sehr geringen Mengen von α -Malzdiastase fanden wir z. B. die in Tabelle 1 angeführte Beziehung.

In der Reihe der Amylosen beträgt demnach die Molekulargewichts-Viskositätskonstante $K_m = 0,9 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 1¹. Molekulargewicht und Viskosität mit α -Amylase abgebauter Amylosen.

Dauer der Hydrolyse (Min.)	Mittleres Molekulargewicht osmometrisch	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c_g}$	$K_m \cdot 10^4$
0	231 000	0,632	20,4	0,88
5	143 000	0,432	13,9	0,97
10	116 000	0,235	10,8	0,93
20	97 000	0,247	8,0	0,82
			Mittel	0,90

Die aus dem Kartoffelamylopektin durch wiederholtes Druckkochen und Elektrodekantieren dargestellten Erythroamylosen, welche auf Grund anderer Messungen eine buschartig verzweigte Molekülgestalt besitzen, haben eine K_m -Konstante von $0,1-0,2 \cdot 10^{-4}$. Wird diese Stärkesubstanz mit α -Diastase abgebaut, so ändert sich nicht nur das Molekulargewicht und die Viskosität, sondern auch die Konstante, welche sich vorübergehend der Konstante der Amylosen nähert (Tabelle 2).

Tabelle 2². Molekulargewicht und Viskosität mit α -Amylase abgebauter Erythroamylosen.

Dauer der Hydrolyse (Min.)	Mittleres Molekulargewicht osmometrisch	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c_g}$	$K_m \cdot 10^4$
0	205 000	0,062	8,26	0,4
5	62 700	0,031	5,00	0,81
10	43 900	0,019	3,80	0,87
20	30 645	0,010	2,15	0,72

Aus diesen Messungen folgt, daß die Molekülgestalt der Erythroamylosen während der α -diastatischen Hydrolyse gestreckter wird. Diese Folgerung steht im völligen Einklang mit unserer Vorstellung über die Wirkungsweise der α -Amylase, welche letztere durch Spaltung der buschartigen Moleküle zu den mehr oder weniger linearen Ästen des Busches führt.

In anderen, diesem Problem gewidmeten Untersuchungen haben wir die Amylosen acetyliert und die Acetate durch verschieden starkes Erhitzen in Naphthalin abgebaut. Das Molekulargewicht wurde diffusio-metrisch bestimmt. Wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist, haben die acetylierten und verschieden weit abgebauten Amylosen eine fast um eine Zehnerpotenz größere Viskositätskonstante als die nichtacetylierten Amylosen. Man könnte daraus folgern, daß wegen Besetzung der

¹ M. Samec, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 17 (1940).

² M. Samec, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **267**, 243 (1941).

Hydroxylgruppen durch Acetylgruppen das „Zusammenschnurren“ der Glukoseketten zu Spiralen behindert ist und so die Acetate noch gestrecktere Moleküle besitzen als die nichtacetylierten Amylosen.

Tabelle 3³. Molekulargewicht und Viskositätskonstante verschieden weit desaggregierter Amyloseacetate.

Material		M diffusiometrisch	$K_m \cdot 10^4$
Amylosen		231 000	0,9
Acetylamylosen		178 000	6,3
„ 5 Min. auf 265° erhitzt		127 500	7,7
„ 1 Stunde auf 230° erhitzt		117 500	7,5
„ 1/2 Stunde auf 265° erhitzt		37 870	14,3
„ 1 Stunde auf 265° erhitzt		35 560	14,9
„ 1 „ „ 285° „		24 000	7,9

Es ist vielfach versucht worden, aus der Viskosität unter Benutzung verschiedener Molekulargewichts-Viskositätskonstanten das Molekulargewicht der Stärkesubstanzen zu berechnen. Da sich, wie die vorstehenden Messungen zeigen, bei einzelnen Umsetzungen der Stärke nicht nur das Molekulargewicht, sondern auch die Molekülform ändert, sind solche Versuche nicht ohne weiteres von Erfolg begleitet gewesen.

Zusammenfassung.

Durch Vergleich der spezifischen Viskositäten und der experimentell bestimmten Molekulargewichte verschieden weit abgebauter Amylosen, Erythroamylosen und acetylierter Amylosen wurde die Molekulargewichts-Viskositätskonstante berechnet. Der starke Wechsel derselben weist auf eine deutlich veränderliche Molekülgestalt hin.

³ M. Samec, Kemične studije. Akademija znanosti Ljubljana, p. 1. 1949.

Über ein Antigen von *Brucella abortus* Bang.

Von

L. Schmid, H. Michl und Gertrude Zwettler.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3. Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Der Erreger des ansteckenden und seuchenhaften Verwerfens bei Rindern ist der *Bang*-Bacillus, *Brucella abortus* *Bang* genannt. Eine Schutzimpfung mit abgetöteten Bakterien oder mit Bakterienextrakten ist möglich, doch ist der praktische Wert einer solchen Impfung problematisch.

Im Serum der geimpften Tiere treten in gleicher Weise Abwehrstoffe (Antikörper) auf, wie sie auch im Serum eines kranken Tieres vorhanden sind. Solche Antikörper lassen sich durch serologische Reaktionen erkennen und man verwendet diese Reaktionen auch zum Nachweis der Seuche. Dabei reagieren gesunde Tiere *nach* einer Impfung genau so wie kranke, das heißt sie geben ebensolche Agglutinationstitere.

Bei der Auswertung für diagnostische Zwecke besteht demnach eine gewisse Unsicherheit: Man kann nämlich auf Grund der serologischen Reaktionen allein nicht unterscheiden, ob ein geimpftes Tier später frei von der Infektion geblieben ist oder ob es sich infiziert hat.

Erstrebenswert wäre die Gewinnung eines Impfstoffes, der wohl immunisiert, nicht aber die Bildung von Agglutininen im Organismus bewirkt: von Agglutininen deshalb, weil die Agglutination zur Diagnose der Krankheit verwendet wird. Daß solches bei manchen Bakterien möglich ist, konnte *Boivin*¹ an Bakterien der *Salmonellagruppe* zeigen. Auch bei den *Bang*-Bakterien schien dies zufolge Beobachtungen *K. Diern-*

¹ *A. Boivin, L. Mesrobianu und I. Mesrobianu, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées* 114, 307 (1933).

hofers² nicht aussichtslos. *Diernhofer* verwendete als Ausgangsmaterial für seine Versuche einen bei 80° gewonnenen wäßrigen Bakterienauszug, den sogenannten Hitzeextrakt. Auch für die chemischen Untersuchungen, die einer weiteren Bearbeitung vorausgehen mußten, diente dieser Hitzeextrakt aus folgenden Gründen als Ausgangsmaterial: erstens ist er antigen-vollwirksam und zweitens war infolge der Hitze-denaturierung begleitender Eiweißstoffe und deren leichter Abtrennung ein für die Untersuchung geeignetes Material zu erwarten. Der Hitzeextrakt wurde hergestellt durch Erwärmen auf 80° mit Wasser von auf Leberagar gezüchteten, acht Tage alten Bakterien, die vor der Extraktion dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen worden waren.

Es war nun das Ziel der chemischen Untersuchung, das Antigen auf seine chemische Einheitlichkeit hin zu prüfen, eventuell vorhandene Komponenten voneinander zu trennen und Einblick in deren Konstitution zu gewinnen. Zur Verfolgung dieser Aufgabe waren zahlreiche qualitative und quantitative Operationen notwendig; diese sollen in einer gesonderten Mitteilung beschrieben werden. Hier sei nur erwähnt, daß man sich aus den Versuchen folgendes Bild vom Antigen herleiten kann: die Aminosäuren Arginin, Histidin, Lysin, Monoaminodicarbonsäuren, wobei es unentschieden ist, ob Asparaginsäure oder Glutaminsäure (oder beide), sowie eine Monoaminomonocarbonsäurefraktion sind peptidartig zu einem Molekül vereinigt. An dieses Peptid ist Muskeladenylsäure gebunden. Die quantitative Zusammensetzung ähnelt weitgehend der eines Nucleohistons. Neben dem Peptid ist als alleiniges Produkt noch ein Glucosepolysaccharid gefunden worden. Über die Art der Bindung des Polysaccharids an das Peptid kann zur Zeit keine abschließende Aussage gemacht werden, obwohl in einem breit angelegten Versuchsmaterial dazu Stellung genommen worden war: nämlich durch chromatographische Analyse, Zerschäumung, Ausschütteln mit Butanol-Chloroform, Dialyse, Extraktion mit Glykolen, Extraktion mit Phenol, Extraktion mit Methanol und Äthanol, Fällung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Uranylacetat, Quecksilberacetat, kolloidalem Zinkhydroxyd und anderen. In keinem der genannten Beispiele war es möglich, die Kohlehydratkomponente vom Peptidanteil quantitativ zu trennen. Nebenbei sei bemerkt, daß sich bei den vorerwähnten Versuchen jeweils das Alter der Antigenlösung und auch ihr pH-Wert von Einfluß zeigten. Schließlich, und davon soll im folgenden die Rede sein, wurde die Antigenlösung dem Verfahren der Elektrophorese unterworfen. Es sollte dadurch die Frage entschieden werden, ob das Kohlehydrat und das Peptid als Gemenge nebeneinander vorliegen oder ob eine valenzmäßige Beziehung

² Schollenberger, Dissertation Tierärztliche Hochschule, Wien 1939.

zwischen beiden besteht. Endlich sollte dadurch klargestellt werden, ob die nachgewiesene Peptidkomponente einheitlich ist.

Die Elektrophorese wurde in einer mit reversiblen Elektroden ausgerüsteten *Pauli*-Apparatur unter Verwendung der *Svenssonschen* Zylinderlinsenmethode³ durchgeführt. Das Spannungsgefälle betrug 4 Volt/cm, die Antigenkonzentration war 0,3%, die Pufferkonzentration 0,1 molar (Citrat-Phosphatpuffer), die Temperatur 20°, die durchschnittliche Versuchsdauer erstreckte sich über 8 Std. Nach Beendigung jedes Versuches wurden Proben der verschiedenen Schichten unter Kontrolle der Schlierenbilder mittels Kapillaren⁴ entnommen und zur Analyse gebracht. Zur Bestim-

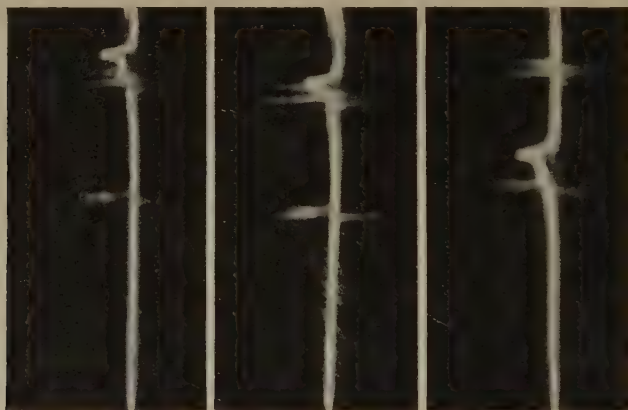


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

mung des Peptidgehaltes diente die Argininreaktion nach *Sakaguchi*⁵. Zum Nachweis des Kohlehydrats wurden modifizierte *Dische*-Reaktionen⁶ verwendet. Zur Probe auf die Pentose in den Nucleinsäuren diente die Reaktion nach *Bial*.

Bei pH 6 bis 8 konnte weder eine Entmischung von Polypeptid-Polysaccharid, noch eine erkennbare Wanderungsgeschwindigkeit beobachtet werden, da die Versuchsdauer durch störende Diffusionserscheinungen stark begrenzt war. Lediglich die Nucleinsäure wanderte, wie zu erwarten, rasch zur Anode. Anders war die Sache bei pH 4. Zuerst wanderte, wie oben, die Nucleinsäure ab, dann aber erfolgte eine Wanderung des gesamten Komplexes Polysaccharid-Polypeptid zur Anode. Die Wanderungsgeschwindigkeit lag je nach Polysaccharidgehalt größenordnungsmäßig um $2,5 \cdot 10^{-5}$ qcm sec⁻¹ Volt⁻¹.

³ *Svensson*, Kolloid-Z. **90**, 141 (1940).

⁴ *Bennhold*, Kolloid-Z. **62**, 129 (1933).

⁵ *Sakaguchi*, Biochemic. J. **5**, 25; Chem. Zbl. **1925 II**, 1547.

⁶ *Z. Dische*, Mikrochem. **7**, 36 (1929).

Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen einzelne Phasen des Verlaufes der Elektrophorese bei pH 4, und zwar Abb. 1 330, Abb. 2 345 und Abb. 3 410 Min. nach Einschalten des Stromes. Wegen der leichten Asymmetrie der Zackenform wurde die Versuchsdauer bis auf 8 Stdn. ausgedehnt. Innerhalb dieser Zeitspanne konnte keinerlei Aufspaltung beobachtet werden. Eine weitere Verlängerung der Versuchsdauer schien im Hinblick auf die Gefahr einer Hydrolyse bei diesem pH nicht ratsam.

Der untersuchte Hitzeextrakt kann demnach als elektrophoretisch einheitlich angesehen werden.

Die Pyro- und die Unterphosphorsäure im Vergleich mit organischen Diphosphonsäuren.

Von

G. Schwarzenbach und J. Zure.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Pyrophosphation besitzt die geometrische Form eines Doppeltetraeders, welches durch das Sauerstoffatom der gemeinsamen Spitze zusammengehalten wird¹. In die Papierebene geschrieben, bekommen wir somit für die Pyrophosphorsäure das Formelbild I, welches weitgehend der Formel entspricht, die schon vor langer Zeit auf Grund der Prinzipien der klassischen Valenzlehre aufgestellt worden ist.

Über die Struktur der Unterphosphorsäure $\{H_2PO_3\}_2$ herrscht hingegen auch heute noch keine völlige Gewißheit. Diese Säure ist offensichtlich nicht einfach das Hydrat des Phosphor(IV)-oxyds, denn aus diesem entsteht selbst bei den mildesten Bedingungen ein Gemisch von Phosphorsäure und Phosphoriger Säure. Man kann die Unterphosphorsäure nur durch direkte Oxydation von elementarem Phosphor³ oder Schwermetallphosphiden⁴ gewinnen, was darauf hinweist, daß dabei die direkte Verknüpfung von Phosphoratomen, wie sie in der Molekel P_4 des gelben, im Kristallgitter des roten Phosphors und bei den komplexen Phosphiden vorkommt, teilweise erhalten geblieben sein könnte⁵. Wir kommen damit zur Strukturformel II für die Unterphosphorsäure.

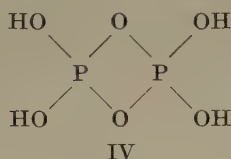
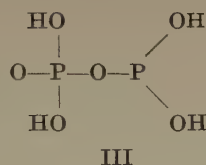
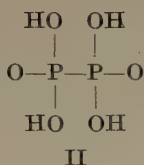
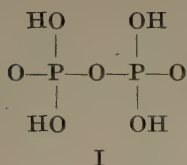
¹ Levy und Peyronel, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **92**, 190 (1935).

² Die Formeln in $\{ \}$ sollen rein stöchiometrisch sein und keine Aussage über das Molekulargewicht machen.

³ Bansa, Z. anorg. allg. Chem. **6**, 132 (1894); Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2837 (1906). — Probst, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 155 (1929). — Leininger und Chulski, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2385 (1949).

⁴ Rosenheim und Pinsker, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2003 (1910).

⁵ Kolutowska, Chem. Zbl. **1936 II**, 2689, behauptet als einziger, durch Oxydation von Phosphoriger Säure Unterphosphorsäure erhalten zu haben.



Gegen eine Formel mit zwei Phosphoratomen in der Molekel der Unterphosphorsäure hat sich auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen an den Estern vor allem *Rosenheim*⁶ ausgesprochen. Es ist aber dann gezeigt worden, daß der Umsatz von Alkyljodid mit Silber-subphosphat eine sehr komplizierte Reaktion ist⁷ und *Rosenheim* offenbar keine reinen Ester in Händen hatte. Solche Ester sind sicher, genau wie die freie Unterphosphorsäure⁸, wenig stabile Verbindungen. Sie spalten leicht in die Ester der Phosphorsäure und der Phosphorigen Säure auf und die große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff⁹ weist darauf hin, daß auch ein Zerfall in zwei Radikalpartikeln im Bereich der Möglichkeit liegt.

Ganz im Gegensatz zu den Estern und der freien Säure sind die Salze der Unterphosphorsäure stabile Körper, die auch gegen Oxydation sehr resistent sind. Die Tatsache, daß diese Salze nicht paramagnetisch sind, zeigt, daß keine Ionen PO_2^{-2} mit einem unpaarigen Elektron deren Bausteine sein können¹⁰. Die Unterphosphorsäure selbst ist weiter mit Sicherheit vierprotonig¹¹, was ebenfalls nur mit einer Formel erklärt werden kann, welche zwei Phosphoratome enthält. Röntgenabsorptionsmessungen zeigten sodann, daß die Subphosphate den Phosphor in einer einheitlichen Oxydationsstufe, nämlich + IV enthalten⁹, und daß nicht, wie beim Phosphor(IV)-oxyd, die eine Hälfte der P-Atome drei- und die andere Hälfte fünfwertig ist. Die beiden Phosphoratome der Molekel müssen also gleichartig sein, womit die unsymmetrische

⁶ *Rosenheim* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2838 (1906); **41**, 2708 (1908); **43**, 2003, 2838 (1910).

⁷ *Arbusow* und *Arbusow*, J. prakt. Chem. **130**, 114 (1931).

⁸ *Nylen*, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 36 (1936).

⁹ *Nylen* und *Stelling*, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 169 (1933).

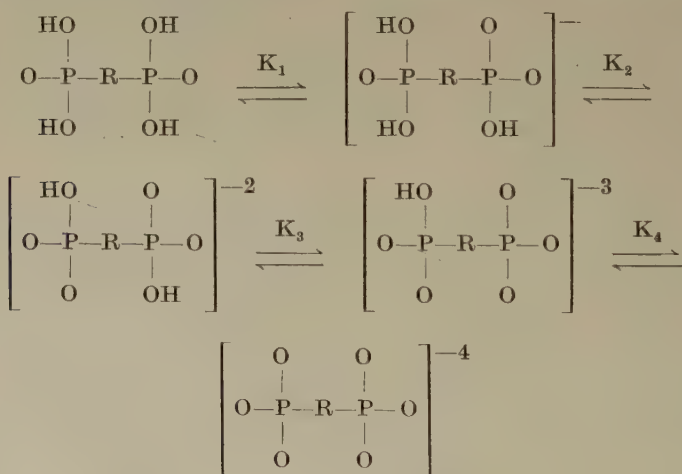
¹⁰ *Bell* und *Sudgen*, J. chem. Soc. London **1933**, 48.

¹¹ *Treadwell* und *Schwarzenbach*, Helv. chim. Acta **11**, 405 (1928).

Formel III¹² unhaltbar wird. Gegen die Formel III spricht auch die Vierprotonigkeit der Unterphosphorsäure¹³ und ihre Resistenz gegen Hydrolyse und Oxydation, denn das dreiwertige P-Atom von III besitzt ein einsames Elektronenpaar wie der Phosphor des Phosphitons, so daß eine P—H-Bindung entstehen müßte, die im Aciditätsbereich des Wassers nicht ionisieren kann.

Allen Forderungen sowie auch dem Ramanspektrum¹⁴ der Subphosphate und dem Gitterbau¹⁵ wird nur die Formel II gerecht. Danach ist sowohl die Pyro- als auch die Unterphosphorsäure eine Diphos-

phonsäure. Die beiden Phosphonsäuregruppen $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ sind bei II direkt miteinander verknüpft, während sie bei I über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind und somit räumlich weiter auseinander liegen. Dieses sollte in den Aciditätskonstanten der beiden Säuren seinen Ausdruck finden. Eine symmetrisch gebaute Diphosphonsäure muß nämlich nach folgendem Schema dissoziieren:



Sowohl K_1 als auch K_2 messen die freie Energie der Ionisation der Gruppe: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, und K_3 als auch K_4 diejenige der Gruppe: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$.

¹² Blaser und Halpern, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 33 (1933).

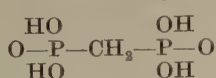
¹³ Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 63 (1934).

¹⁴ Gupta und Majundar, Chem. Zbl. **1943** II, 1523.

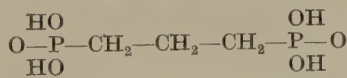
¹⁵ Raistrick und Hobbs, Nature (London) **164**, 113 (1949).

Nach *Wegscheider* und *Bjerrum*¹⁶ muß deshalb sowohl das Verhältnis K_1/K_2 als auch das Verhältnis K_3/K_4 vom intramolekularen Abstand der beiden Phosphonsäuregruppen abhängen, und zwar sollte es bei der Unterphosphorsäure wesentlich größer sein als bei der Pyrophosphorsäure. Die Messungen haben nun aber gezeigt¹¹, daß das exakt bestimmbare Konstantenverhältnis K_3/K_4 bei den beiden Säuren ungefähr gleich groß ist. Diese Ähnlichkeit veranlaßte *Treadwell* und *Schwarzenbach* 1928 bei der Unterphosphorsäure ebenfalls eine Verknüpfung der beiden Phosphoratome durch Sauerstoff anzunehmen und Formel IV vorzuschlagen.

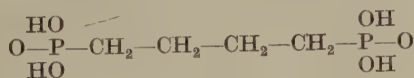
Seitdem dieser Vorschlag gemacht wurde, hat sich die Elektronentheorie der chemischen Bindung entwickelt und es zeigt sich nun, daß die elektronische Interpretation von Formel IV auf Schwierigkeiten stößt¹⁷. Wenn wiederum jeder Strich ein Elektronenpaar bedeuten soll, so muß entweder die Molekel IV ein Doppelradikal, also paramagnetisch sein oder es muß trotz der Anwesenheit der doppelten Sauerstoffbrücke eine Elektronenpaarbindung zwischen den Phosphoratomen existieren. Die erste Möglichkeit ist mit den Tatsachen nicht in Übereinstimmung und die zweite ist sehr unwahrscheinlich. Diese Sachlage hat uns veranlaßt, das Problem der Acidität der Pyro- und der Unterphosphorsäure nochmals aufzugreifen und dabei diese beiden anorganischen Säuren mit einigen organischen Diphosphonsäuren zu vergleichen, nämlich mit der Methylen-, Trimethylen- und Tetramethyldiphosphonsäure V, VI und VII. Die Unterphosphorsäure muß sich in die Reihe dieser Diphosphonsäuren: $H_2O_3P-(CH_2)_n-PO_3H_2$ als erstes Glied mit $n = 0$ einfügen, während die Pyrophosphorsäure sich etwa so verhalten sollte wie das Glied $n = 1$. Leider fehlt in dieser Reihe das Glied mit $n = 2$, dessen präparative Herstellung uns nicht geglückt ist.



V



VI



VII

Um nicht durch veränderliche Aktivitätskoeffizienten der an den Gleichgewichten teilnehmenden hochgeladenen Ionen gestört zu werden, haben wir nicht die thermodynamischen, sondern die scheinbaren Ionisationskonstanten in einem Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke

¹⁶ *Bjerrum*, Z. physik. Chem. **106**, 219 (1923).

¹⁷ Siehe hierzu auch die Bemerkungen von *Nylen*, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 175 (1933).

bestimmt. Bei Verwendung einer galvanischen Kette ohne flüssige Phasengrenze gelingt es, die Logarithmen dieser Gleichgewichtskonstanten mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,01$ zu messen, wenn sie zwischen 4 und 10 liegen. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Negative Logarithmen der scheinbaren Ionisationskonstanten einiger Diphosphonsäuren in 0,1-n KCl als Lösungsmittel bei 20°.

	n	d in Å	p_{K_2}	p_{K_3}	p_{K_4}	$p_{K_4} - p_{K_3}$	
						gemessen	berechnet
Tetramethyldiphosphonsäure	4	11,1	2,7 (5)	7,54	8,38	0,84	1,07
Trimethyldiphosphonsäure..	3	10,0	2,6 (5)	7,34	8,35	1,01	1,19
Methyldiphosphonsäure	1	7,5	2,5 (7)	6,87	10,33	3,46	1,60
Unterphosphorsäure ¹⁸	0	6,3	2,1 (9)	6,77	9,48	2,71	2,23
Pyrophosphorsäure	1	7,4	2,5 (2)	6,08	8,45	2,37	1,67

Der Wert für K_1 ist bei allen untersuchten Säuren größer als 10^{-2} , so daß er nicht mehr bestimmbar ist. Die zweite Ionisationskonstante liegt zwischen 10^{-2} und 10^{-3} und ist mit einem erheblichen Fehler behaftet. Hingegen erfüllen die

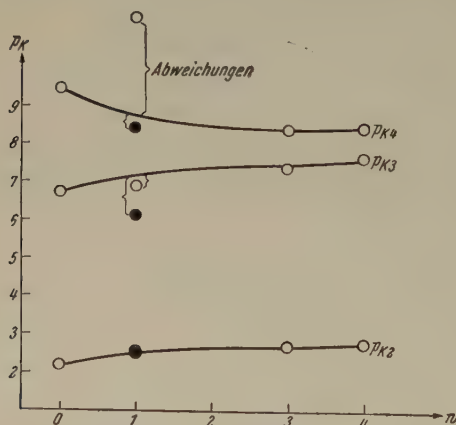
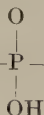


Abb. 1. (Leere Kreise: organische Phosphonsäuren und Unterphosphorsäure; volle Kreise: Pyrophosphorsäure.)

Werte für p_{K_3} und p_{K_4} bis auf eine die Bedingung, zwischen 4 und 10 zu liegen, so daß sie mit großer Präzision meßbar sind.

Trägt man die p_K -Werte als Funktion n der Gliederzahl der die beiden Phosphonsäuregruppen verknüpfenden Kette auf, so erhält man die Abb. 1. Für p_{K_3} und p_{K_4} liegen die Punkte der drei organischen Säuren zusammen mit dem Punkt der Unterphosphorsäure auf zwei parallelen, leicht gekrümmten Linien. Einzig p_{K_2} für Methyldiphosphonsäure

($n = 1$) liegt etwas zu tief. Man kann dies verstehen, wenn man die



einfach negative Gruppe: $-\text{P}-\text{O}$ als schwach acidifizierenden Substituenten

betrachtet, der im Falle von p_{K_2} auf die Acidität von: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ und im

Falle von p_{K_3} auf diejenige von: $\begin{array}{c} \text{OH} (-) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ einwirkt. Bei steigendem n

rückt der Substituent weiter und weiter von der sauren Gruppe weg,

so daß die p_K -Werte leicht ansteigen. Daß die Gruppe: $\begin{array}{c} \text{O} (-) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ als Substi-

tuent trotz der negativen Ladung schwach acidifizierend wirkt, stimmt mit früheren Beobachtungen überein¹⁹ und ist wegen der auf dem P sitzenden positiven Ladung verständlich. Der Abstand der beiden Linien beträgt 4,6 Einheiten, was, bis auf einen statistischen Faktor von $\log 4$, den Aciditäts-

unterschied von: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ und:

$\begin{array}{c} \text{OH} (-) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ wiedergibt und auch

etwa der Differenz der beiden ersten Aciditätskonstanten der Phosphorsäure entspricht.

Bei p_{K_4} messen wir die Acidität der letzten verbleibenden Gruppe:

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O}, \end{array}$ welche durch den Substituenten: $\begin{array}{c} \text{O} (-2) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ geschwächt wird.

Eine stetige Kurve kann man nur durch die Punkte mit $n = 0, 3$ und 4 ziehen, die dann ähnlich verläuft wie die p_{K_3} -Kurve, mit dem einen Unterschied, daß sie natürlich mit wachsendem n nicht ansteigt, sondern

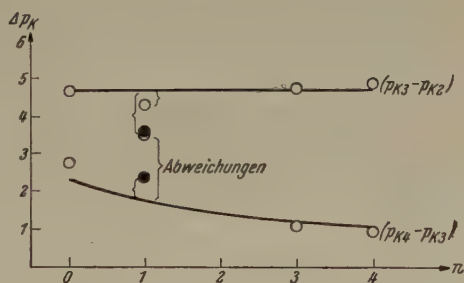


Abb. 2.

¹⁸ Beim Vergleich mit den von Treadwell und Schwarzenbach erhaltenen Werten muß bedacht werden, daß es sich hier um die Ionisationskonstanten in einer Salzlösung und nicht um diejenigen in Wasser handelt.

¹⁹ Schwarzenbach, Ackermann und Ruckstuhl, Helv. chim. Acta **32**, 1175 (1949).

abfällt. Der Punkt für $n = 1$ liegt diesmal weit außerhalb dieser stetigen Kurve.

Betrachten wir nun die Pyrophosphorsäure, so finden wir, daß sich p_{K_2} gut einfügt und p_{K_4} nur wenig zu tief liegt. Hingegen fällt der Punkt für p_{K_3} stark heraus. Während sich also die Unterphosphorsäure als das normale Endglied der Diphosphonsäuren verhält, sind die Methylendiphosphon- und die Pyrophosphorsäure abnormal. Die eine hat einen viel zu großen p_{K_4} -Wert und die andere einen viel zu kleinen p_{K_3} -Wert.

Noch schöner kommt das ungewöhnliche Verhalten der Methylendiphosphon- und der Pyrosäure in der Abb. 2 zum Ausdruck, wo die Differenzen $(p_{K_3} - p_{K_2})$ und $(p_{K_4} - p_{K_3})$ als Funktion von n aufgetragen worden sind. Die erste dieser Differenzen sollte konstant sein, da sie lediglich den Aciditätsunterschied zwischen der ersten und der zweiten Stufe der Phosphonsäuregruppe mißt. Diese Forderung ist für zwei der organischen Diphosphonsäuren und die Unterphosphorsäure, also die Glieder mit $n = 0, 3$ und 4 , erfüllt, während der Punkt für die Methylendiphosphonsäure um etwa $0,4$ und derjenige für die Pyrosäure sogar um volle $1,2$ Einheiten zu tief liegt.

Bei der zweiten der Differenzen $(p_{K_4} - p_{K_3})$ handelt es sich um den Logarithmus des Verhältnisses der Aciditätskonstanten der symme-

trischen zweiprotonigen Säure: $\left[\begin{array}{cc} \text{HO} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O}-\text{P}-\text{R}-\text{P}-\text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{OH} \end{array} \right]^{-2}$, welches im Grenzfall

($n = \text{groß}$) dem Wert $0,6$ zustreben und bei abnehmendem Abstand immer mehr ansteigen muß, so wie es wirklich gefunden wird, wenn wir wiederum von der Methylendiphosphonsäure und der Pyrosäure absehen. Wir haben den Verlauf dieser Kurve nach Gl. (1) zu berechnen versucht:

$$p_{K_4} - p_{K_3} = \frac{\varphi}{k \cdot T} + 0,60. \quad (1)$$

φ bedeutet dabei die elektrostatische Energie, die gewonnen wird, wenn man das dritte Proton im Felde des vierten von der Molekel entfernt. Diese Energie wurde aus einer empirischen Kurve erhalten, welche das Potential in der Umgebung einer Ionenladung wiedergibt²⁰. Als Abstand zwischen den beiden Protonen dienten die unter d in der Tabelle 1 angegebenen Werte. Es handelt sich um den größtmöglichen Abstand der beiden Protonen des Ions: $\text{R}(\text{PO}_3\text{H})_2^{-2}$ bei der Annahme einer zickzackförmigen Atomkette mit Valenzwinkeln von 109° und den folgenden Bindungsabständen: $\text{H}-\text{O}$: $0,94 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{P}$: $1,76 \text{ \AA}$, $\text{P}-\text{C}$: $1,87 \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{C}$: $1,54 \text{ \AA}$ ²¹. Der Zahlenwert $0,6$ ist der statistische Faktor $\log 4$,

²⁰ Schwarzenbach, Z. physik. Chem. **176**, 133 (1936).

²¹ Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Ithaca. 1941.

der bei symmetrischen zweiprotonigen Säuren stets auftritt. Die Resultate der Berechnung sind in Tabelle 1 ebenfalls registriert und bilden die in Abb. 2 eingezeichnete Linie. Die Meßwerte der Diphosphonsäuren mit den Gliederzahlen $n = 0, 3, 4$ liegen nicht weit von dieser berechneten Kurve weg. Daß die Diskrepanz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Wert bei der Unterphosphorsäure etwas größer ist, darf nicht verwundern, da bei kleinen Abständen der sauren Gruppen das Resultat der Berechnung unsicher wird. Daß die gemessene p_K -Differenz hier größer ist als die berechnete, weist darauf hin, daß das Medium zwischen den Protonen des Subphosphations $H_2P_2O_6^{-2}$ einer besonders starken Elektrostriktion unterliegt, was nicht unverständlich ist. Wiederum zeigen aber die Pyrophosphorsäure und diesmal besonders die Methylendiphosphonsäure stark abweichendes Verhalten.

Wir kommen damit zum Schluß, daß sich die Unterphosphorsäure auf Grund ihrer Aciditätskonstanten bei den homologen Polymethylen-diphosphonsäuren gut als erstes Glied einreicht, und daß von dieser Seite keine Einwände gegen die Formel II zu erheben sind. Völlig ungewöhnlich verhalten sich aber die beiden Glieder mit $n = 1$, also die Methylendiphosphonsäure und die Pyrophosphorsäure.

Was bedingt nun das ungewöhnliche Verhalten der Methylendiphosphonsäure und der Pyrosäure? Da weder an der Struktur des Ions $P_2O_7^{-4}$ noch an derjenigen des Methylendiphosphonations zu zweifeln ist, kann der Grund nur in einer besonderen Anordnung der Protonen gesucht werden. Hier drängt sich nun der Gedanke an Wasserstoffbrücken auf, welche zwischen den Sauerstoffatomen der Diphosphonationen mit $n = 1$ besonders leicht gebildet werden können, weil dann sechsgliedrige Chelatringe entstehen. Wir möchten deshalb den Ionen der vorletzten Ionisationsstufe der Methylendiphosphonsäure und der Pyrophosphorsäure die folgende Konstitution geben:



Dann müßte die freie Ionisationsenergie des Dihydrogenanions $H_2PCH_2O_6^{-2}$ bzw. $H_2P_2O_7^{-2}$ (diese Energie ist proportional dem Wert p_{K_3}) um die Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke zu groß und die Ionisationsenergie des Monohydrogenanions $HP_2CH_2O_6^{-3}$ bzw. $HP_2O_7^{-3}$ (= proportional dem Wert p_{K_4}) um denselben Betrag zu klein ausfallen. Der Wert für $R \cdot T \cdot \ln(K_3/K_4)$ muß also bei der Methylendiphosphonsäure und der Pyrosäure um die doppelte Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke zu groß werden. Aus den Zahlen der zwei letzten Kolonnen der Tabelle 1 erhält man für die Differenz zwischen berechnetem und

gemessenem Wert 1,86 p_K -Einheiten für Methylen-diphosphonsäure und 0,70 p_K -Einheiten für Pyrophosphorsäure, was einer Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke von etwa 2,5 bzw. 0,9 Cal. entspricht. Dieses Resultat ist durchaus akzeptabel, handelt es sich doch dabei nicht um den Absolutbetrag der Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke, sondern lediglich um die Energie, welche die größere Stabilität der Chelatbrücke gegenüber einer Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoffatom einer Wassermolekel des Lösungsmittels mißt. Der Chelatring ist bei der Methylen-diphosphonsäure und der Pyrophosphorsäure deshalb besonders stabil, weil er sechsgliedrig ist und sich die beiden Sauerstoffatome, zwischen welchen das Proton die Brücke schlägt, sich bis auf einen Abstand von 1,8 Å nähern können. Beim Subphosphation ist der kürzest mögliche Abstand der Sauerstoffatome der beiden Phosphonatgruppen jedoch 3,3 Å, wenn wir die Valenzwinkel konstant halten wollen. Der hier denkbare Chelatring mit fünf Gliedern kann sich also nicht bilden. Eben-sowenig werden sich natürlich die acht- und neungliedrigen Chelatringe bei den Säuren VI und VII bilden.

Es ist schwer zu sagen, weshalb der Chelatring beim Methylen-diphosphonation stabiler ist als beim Pyrophosphonation. Vielleicht erschwert die hydrophobe Wirkung der Methylengruppe die Ausbildung der Wasserstoffbrücken mit den Lösungsmittelmolekeln, was den Chelat-ring bevorzugen würde.

Nach der beschriebenen Vorstellung sollte sich die Bildung der Chelatbrücke dahin auswirken, daß p_{K_3} zu klein und p_{K_4} zu groß wird. In Wirklichkeit haben wir aber gefunden, daß bei der Methylen-diphosphonsäure p_{K_3} fast normal und p_{K_4} viel zu groß, während dem bei der Pyrophosphorsäure p_{K_4} fast normal und p_{K_3} viel zu klein ist. Wir neigen zur Ansicht, daß die Wasserstoffchelatbrücke schon bei den Dihydrogen-anionen ausgebildet ist, so daß der Wert von p_{K_3} nicht ihre volle Bildungs-energie zu spüren bekommt. Damit ist das Verhalten der Methylen-diphosphonsäure erklärt. Dasjenige der Pyrophosphorsäure wird ver-ständlich, wenn man bedenkt, daß die P—O-Bindung wesentlich polarer ist als die P—C-Bindung. Auf den beiden P-Atomen sitzt also bei der Pyrophosphorsäure eine etwas größere positive Ladung als bei den übrigen vier Diphosphonsäuren, was eine Verschiebung ihrer p_K 's zu kleineren Werten zur Folge haben muß.

Experimenteller Teil.

A. Präparate.

1. Das Dinatriumsalz der *Unterphosphorsäure* wurde nach den Vorschriften von Bansa² hergestellt, aus verdünnter Essigsäure wiederholt umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

2. Für die Messungen an *Pyrophosphorsäure* diente käufliches Tetra-natriumsalz, das mehrmals aus Wasser umkristallisiert wurde.

3. Die *Methylendiphosphonsäure*²² wurde ausgehend von Chlormethylphosphonsäurechlorid¹⁹ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})_2-\text{O}$ dargestellt. Dieses wurde vorerst in das Diäthyl-chlormethylphosphonat übergeführt:

93 g Chlormethylphosphonsäurechlorid wurden unter guter Kühlung und sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise in 52 g absol. Äthylalkohol eingetragen. Nach kurzem Stehen wurde Vakuum angelegt und fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge ging bei 10 mm Hg zwischen 109 und 111° über. Ausbeute: 80 g.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{ClP}$. Ber. Cl 19,0, P 16,58. Gef. Cl 19,1, P 16,80.

Dieser Ester wurde nun mit Natriumdiäthylphosphit umgesetzt:

11 g metall. Natrium wurden in Xylol pulverisiert, das Xylol abgegossen, 100 ccm absol. Äther zugesetzt und darauf tropfenweise unter Rückfluß 64 g Diäthylphosphit eingetragen. Schließlich wurde bis zur völligen Auflösung des Metalls gekocht. Zu der entstandenen Lösung wurden sodann 80 g Diäthyl-chlormethylphosphonat zugetropft. Die Ausscheidung des NaCl setzt sofort ein. Der Umsatz wurde durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbad beendet. Nun wurde das ausgeschiedene Salz abzentrifugiert, von der Lösung der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Der Tetraäthylester der Methylendiphosphonsäure geht bei 11 mm Hg zwischen 171 und 174° über. Ausbeute: 47%.

Zur Verseifung des Esters wurden 30 g mit 65 g konz. Salzsäure (zirka 30%ig) in Druckröhren während 8 Stdn. auf 120° erhitzt, das entstandene Äthylchlorid und die überschüssige Salzsäure abdestilliert, der Rückstand im Vakuum bei 150° getrocknet und mehrmals aus einem Gemisch von Eisessig und Äther umkristallisiert. Schließlich wurde über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Die Reinheitsprüfung geschah mit Hilfe der Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Titration an der Wasserstoffelektrode. Gef. bis zum pH-Sprung bei 5: 88; ber.: 88.

4. *Trimethylendiphosphonsäure*²³ wurde durch Eintragen von 1:3-Dibrompropan in die ätherische Lösung von zwei Formelgewichten Natriumdiäthylphosphit gewonnen. Aus 61 g Propylenbromid und 100 g Natriumdiäthylphosphit wurden 40 g reiner Tetraäthylester der Trimethylendiphosphonsäure erhalten, Sdp. 212 bis 213° bei 13 mm Hg. Zur Verseifung wurde diese Menge mit 68 g konz. HCl für 5 Stdn. auf 120° erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Äquivalentgewicht aus NaOH-Verbrauch bis zum pH-Sprung bei 5: 101; ber.: 102.

5. *Tetramethylendiphosphonsäure* wurde in analoger Weise gewonnen. Das dazu benötigte 1:4-Dibrombutan gewannen wir aus Silberadipat durch Oxydation mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff-Suspension²⁴. Der Tetraäthylester der Tetramethylendiphosphonsäure siedet unter 13 mm Hg bei 218°. Äquivalentgewicht aus NaOH-Verbrauch bis zum pH-Sprung bei 5: 109; ber.: 109.

²² Vgl. wegen dieser Substanz auch *Nylen*, Dissertation, Uppsala, 1930.

²³ *Nylen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1126 (1926). — *Arbusow* und Mitarbeiter, Chem. Zbl. **1936 II**, 3660.

²⁴ *Schmid (Hans)*, Helv. chim. Acta **27**, 133 (1944).

6. Zur Darstellung der Äthylendiphosphonsäure²⁵ wurden verschiedene Versuche unternommen. Beim Eintragen von 1 : 2-Dibromäthan in Natriumdiäthylphosphit erhält man große Mengen Äthylen, was schon Nylen²² festgestellt hat. Als phosphorhaltiges Destillat konnte einzig eine kleine Menge Triäthylphosphit erhalten werden. Die Phosphorverbindungen bleiben zum größten Teil als undestillierbares, in der Kälte glasig erstarrendes Öl im Kolben zurück. Auch als wir umgekehrt Natriumdiäthylphosphit in ätherischer Lösung in Äthylenbromid eintrugen, und zwar sowohl im Verhältnis 2 : 1, als auch im Verhältnis 1 : 1, war das Resultat des Umsatzes dasselbe.

B. Messungen.

Für die Messung der Ionisationskonstanten wurden die freien Polymethyldiphosphonsäuren zu einer Konzentration von zirka 10^{-3} in 0,1-n KCl gelöst und exakte Neutralisationskurven mit Hilfe der Wasserstoffelektrode aufgenommen. Als Vergleichselektrode diente eine Ag-, AgCl-Elektrode, die in dieselbe Lösung eintauchte und als Maßlösung 0,1-KOH, die zugleich 0,1-n an KCl war. Zur Gewinnung des Potentials der Vergleichselektrode wurde vor jeder Bestimmung die Neutralisationskurve von Perchlorsäure aufgenommen. Für die Unter- und Pyrophosphorsäure wurden die Salze eingewogen und vor der Titration mit Perchlorsäure angesäuert. Die Potentiale waren ausgezeichnet konstant, so daß die Werte von $-\log [H]^+$ der einzelnen Punkte mit keinen größeren Fehlern behaftet waren als $\pm 0,005$.

Die Auswertung solcher Neutralisationskurven mehrprotoniger Säuren ist früher von uns eingehend beschrieben worden²⁶.

Zusammenfassung.

In 0,1-n KCl als Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke wurden die zweite, dritte und vierte scheinbare Ionisationskonstante von folgenden Säuren bestimmt: Unterphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Methyldiphosphonsäure, Trimethyldiphosphonsäure und Tetramethyldiphosphonsäure. Die Gleichgewichtskonstanten zeigen, daß sich die Unterphosphorsäure zwanglos als nulltes Glied bei den organischen Diphosphonsäuren einordnen läßt. Völlig ungewöhnlich verhalten sich hingegen die Pyrophosphorsäure und die Methyldiphosphonsäure. Als Grund kommt nur eine besondere Bindung der Protonen bei diesen Säuren in Frage. Modellbetrachtungen zeigen in der Tat, daß einzig beim Pyrophosphat- und beim Methyldiphosphonat-anion die Protonen Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen der zwei Phosphonatgruppen bilden können. Diese sechsgliedrigen Chelatringe sind offenbar für das abweichende Verhalten der beiden Säuren verantwortlich.

²⁵ Vgl. auch Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **66**, 109 (1944).

²⁶ Schwarzenbach, Willi und Bach, Helv. chim. Acta **30**, 1303 (1947).

Über die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Bildung und Struktur von Molekülschichten der Arachin- und der Stearinsäure.

(Ein Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsmöglichkeiten an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten.)

Von

F. Seelich und Friedl Hendler.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Mit 11 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Vielfältige und bis in molekulare Bereiche sinnvoll geordnete Strukturen sind die Voraussetzungen aller biologischen Funktionen. Um diese in ihrem physikalisch-chemischen Ablauf verstehen zu lernen, müssen die Reaktionsmöglichkeiten an Phasengrenzen bekannt sein, denn die Oberflächenentwicklung jener Mikrostrukturen ist eine enorme und die Reaktionsbedingungen an Phasengrenzen entsprechen nicht denen echter Lösungen. Von besonderem biologischem Interesse sind die unter Beteiligung der Zellmembranen erfolgenden Vorgänge. Da es in erster Linie Stoffe lipoider Natur sind, die als Bauelemente der Zellgrenschichten auftreten, so ergibt sich als notwendige Grundlagenforschung die Untersuchung der Struktur- und Reaktionsmöglichkeiten molekularer Grenzschichten an Lipoid/Wasser-Phasengrenzen. Die im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen hatten die Aufgabe, in Ergänzung bereits veröffentlichter Arbeiten dieser Richtung, einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der strukturellen Änderung molekularer Adsorptionsschichten zu geben, die bei Variierung der Temperatur und der Konzentration polarer, lipoidlöslicher Stoffe an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten auftreten.

Frühere Messungen hatten ergeben, daß höhere Fettsäuren, gelöst in Paraffinöl, an der Grenzfläche gegen Wasser Adsorptionsfilme bilden, in denen die durchschnittliche, von einem Fettsäuremolekül beanspruchte

Fläche F_M bei gegebener Temperatur von der Größe $\Delta\sigma$, der Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch die betreffende Säure abhängig ist. Diese Beziehung ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Wert $\Delta\sigma$ den „zweidimensionalen Druck“ P_S , den „Spreitungsdruck“ der Fettsäuremoleküle in der Grenzschicht darstellt¹.

Mit steigenden P_S -Werten verringern sich die F_M -Werte und streben einem Endwert zu, der der adsorptiven Sättigung der Grenzfläche entspricht. Weiters ergaben die betreffenden Messungen, daß die untersuchten Fettsäuren in den Lösungsmitteln Paraffinöl, Heptan und Cyclohexan im Gebiete der höheren Konzentrationen im assoziierten Zustand, und zwar vorwiegend als Doppelmoleküle, in Lösung sind.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde beobachtet, daß die Grenzflächenspannung sich im allgemeinen erstaunlich langsam einstellt: die Grenzflächenspannung-Zeitkurven streben einem Endwert zu, der oft erst nach Stunden erreicht wird. Als Ursache dieser Erscheinung wurde eine relativ langsame Adsorption und Einordnung der grenzflächenaktiven Moleküle in die Grenzschicht angenommen. Diese Auffassung erwies sich jedoch als nicht zulässig und mit den folgenden Beobachtungen unvereinbar:

1. Für die Zeitdauer t_σ zur Einstellung des Gleichgewichtswertes der Grenzflächenspannung spielt die Viskosität des Lösungsmittels nur eine untergeordnete Rolle.

2. Geringfügige Änderungen der Temperatur können den Charakter der σ/t -Kurven vollständig ändern.

3. In vielen Fällen beobachtet man mit einer Erhöhung der Konzentration der Lösung eine Zunahme der Zeit t_σ .

Die verzögerte Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung war voraussichtlich eine Folge von Strukturänderungen in der Adsorptionsschicht. Zu deren Aufklärung untersuchten wir die Systeme: Dekalin/Phosphatpufferlösung, mit Arachinsäure und Stearinsäure als grenzflächenaktive, in der nichtwäßrigen Phase lösliche Stoffe.

Die Versuchsanordnung.

Die Messung der Grenzflächenspannung erfolgte mittels der in dieser Zeitschrift bereits beschriebenen Apparatur² unter Anwendung der dort erwähnten Methodik. Zur Konstanthaltung der Temperatur diente wieder ein Thermostat nach *Höppler*. Besondere Bemühungen galten der Herstellung reiner Substanzen und physikalisch einwandfreier Lösungen. Die Fettsäuren wurden bis zur Konstanz des Schmelzpunktes (Mikrobestimmung nach *Kofler*) aus Alkohol umkristallisiert. Das Dekalin wurde mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit H_2O gewaschen, neutralisiert und das emulgierte Wasser mit $NaCl$ und $CaCl_2$ entfernt. Die weitere

¹ Siehe *Seelich*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 114 (1948).

² *Seelich*, Mh. Chem. **79**, 348 (1948).

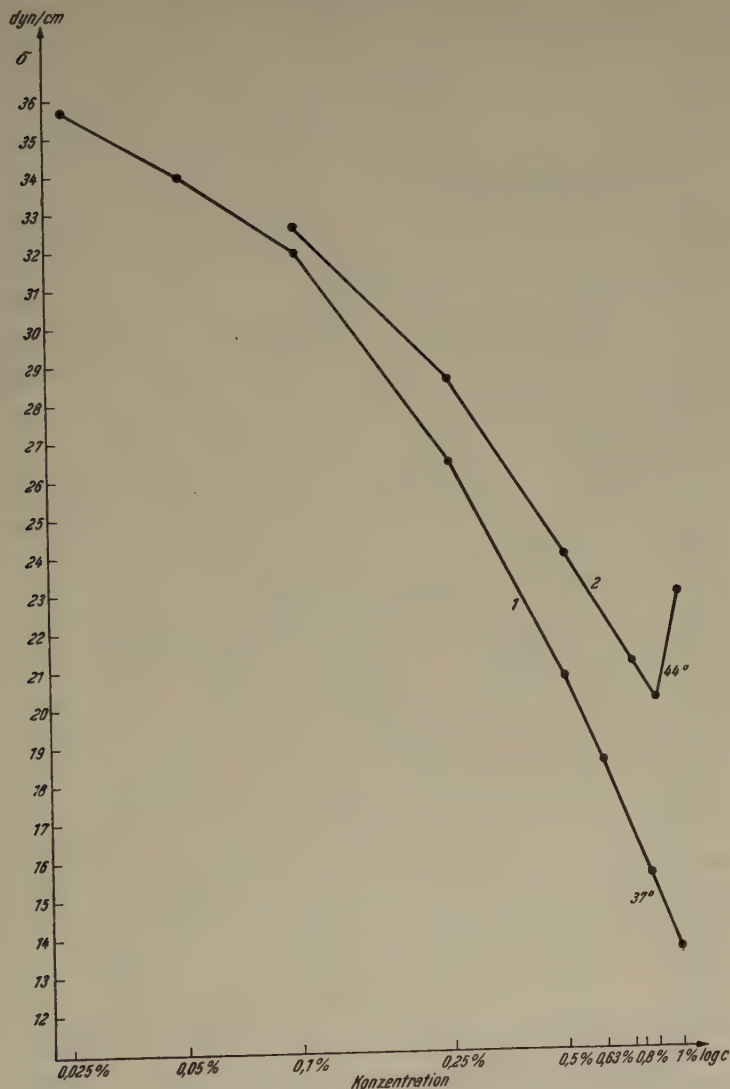


Abb. 1. System: Arachinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

adsorptive Reinigung mit Kaolin und Aluminiumoxyd nach *Brockmann* wurde so lange fortgesetzt, bis die Grenzflächenspannung gegen physikalisch einwandfreies Wasser (in einer Apparatur aus Jenaer Glas zweimal destilliert und von konstanter Oberflächenspannung) unverändert blieb und die Grenzflächenspannung/Zeitkurven horizontal wurden. Auch die Phosphatpufferlösungen nach *Sørensen* wurden mit physikalisch geprüfem, CO_2 -freiem

Wasser angesetzt und die Grenzflächenspannung vor Verwendung kontrolliert; es ergab sich die Notwendigkeit, sie jeden 3. bis 4. Tag zu erneuern.

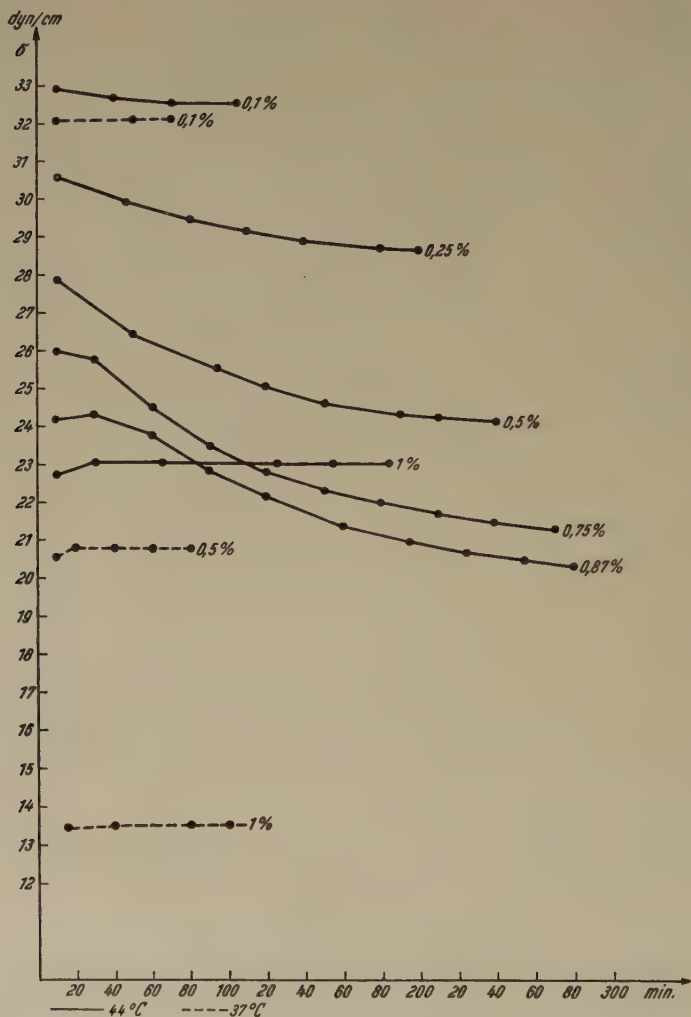


Abb. 2. System: Arachinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer. Die Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung bei 37 und 44°.

Stammlösung A: 9,078 g KH_2PO_4 auf 1 l H_2O ;

B: 11,876 g $\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf 1 l H_2O .

Verwendete Lösung: 80,8 ccm B auf 100 ccm A + B (pH 7,4);

3,1 ccm B auf 100 ccm A + B (pH 5,4).

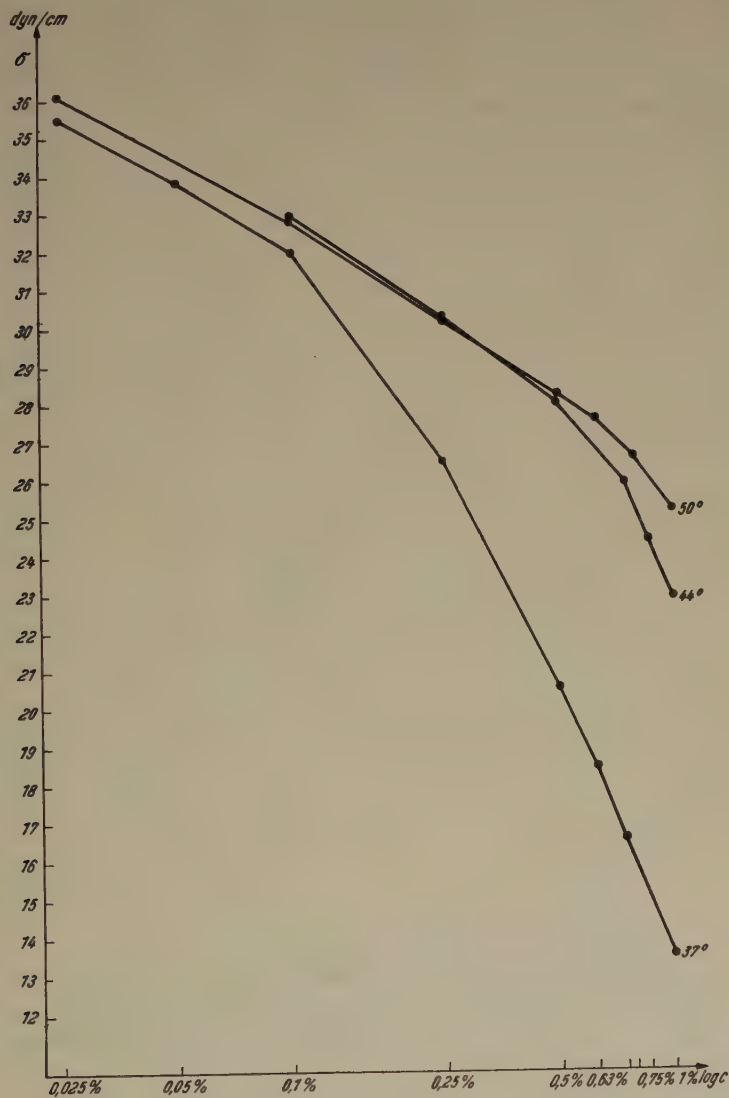


Abb. 3. System: Arachinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Anfangswerte der Grenzflächenspannung.

System: Arachinsäure ($C_{19}H_{39}CO \cdot OH$) in Dekalin/Phosphatpuffer ($pH\ 7,4$).

Die geringe Löslichkeit der Arachinsäure in Dekalin bedingt eine hohe Grenzflächenaktivität. Die Grenzflächenspannung Dekalin/Puffer-

lösung beträgt bei 37° 44,3 Dyn/cm. Arachinsäure in der Konzentration von 1% erniedrigt diesen Wert auf 13,5 Dyn/cm. In diesem System kommt es bei 37° zu einer sofortigen Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

Die $\sigma/\log c$ -Kurve (Abb. 1) zeigt bei Konzentrationen nahe an 1% annähernd den Verlauf einer Geraden; entsprechend der *Gibbsschen*

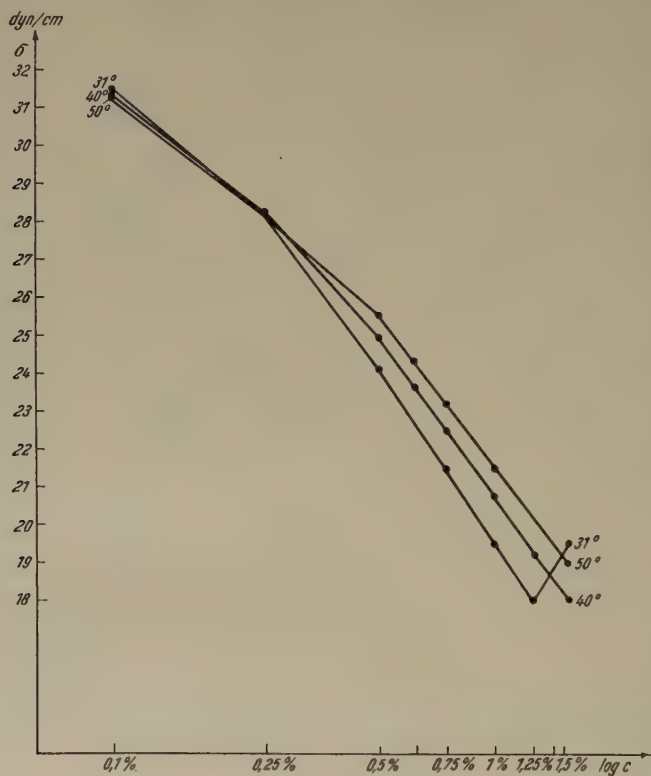


Abb. 4. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

Gleichung $a = \frac{1}{R T} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c}$ ³ besagt der Übergang der Kurve in eine Gerade, daß die adsorbierte Menge a annähernd konstant geworden ist, das heißt daß die adsorptive Sättigung der Grenzschicht praktisch erreicht ist. Aus der Neigung des geraden Kurventeiles berechnet sich eine molekulare Flächenbeanspruchung F_M von zirka $45 \text{ \AA}^2$. Unter der

³ a = adsorbierte Menge in Mol/cm²; σ = Grenzflächenspannung in Dyn/cm; c = molare Konzentration der aktiven Stoffe in der Lösung; R = Gaskonstante $8,315 \cdot 10^7$ Erg; T = absolute Temperatur.

wohl berechtigten Annahme, daß die höheren Fettsäuren, so wie in anderen apolaren Lösungsmitteln, auch in Dekalin bei höheren Konzentrationen vorwiegend zu Doppelmolekülen assoziiert sind, bezieht sich das Adsorptionsgleichgewicht und damit der berechnete F_M -Wert auf Doppelmoleküle

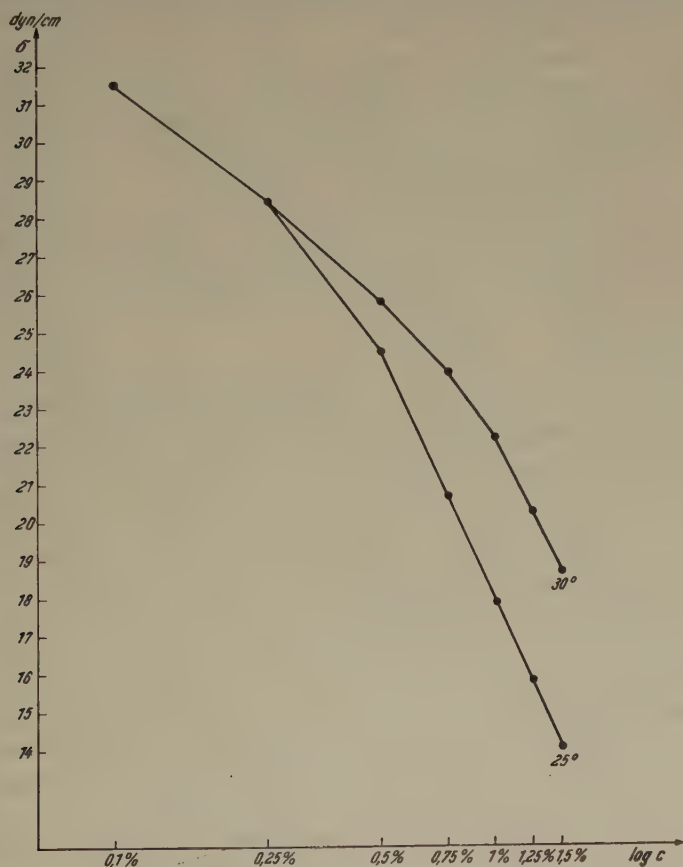


Abb. 5. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

(unabhängig davon, ob in der Grenzschicht Doppelmoleküle beständig sind oder nicht), so daß eine Grenzschicht vorliegt, in der pro Molekül eine Fläche von etwas über $20 \text{ \AA}^2$ beansprucht wird. Da sich die Fettsäuremoleküle bei dieser Temperatur nur bei paralleler Orientierung der Ketten und engster Packung bis auf eine molekulare Fläche von zirka $20 \text{ \AA}^2$ nähern können, so ist die Struktur der Grenzschicht eine „kondensierte“: der Adsorptionsfilm ist „zweidimensional kristallin“.

Wie sich aus der $\sigma/\log c$ -Kurve bei 44° ergibt (die die Gleichgewichts-

werte der Grenzflächenspannung enthält), besitzt die Grenzschicht bei dieser Temperatur eine andere Struktur. Auch hier erreicht die Kurve bei höheren Konzentrationen, bis zu dem Grenzwert von 0,87%, den Verlauf einer Geraden, aus deren Neigung sich eine Flächenbeanspruchung von zirka $76 \text{ \AA}^2$ berechnet. Dieser Wert entspricht — unter der Annahme, daß der Lösungszustand der Arachinsäure in Dekalin bei 44° praktisch der gleiche ist wie bei 37° — einer molekularen Flächenbeanspruchung von zirka $38 \text{ \AA}^2$ pro Einzelmolekül. Das ist der Größenordnung nach der Wert für die expandierte Zustandsform von Grenzflächenfilmen höherer Fettsäuren an der Phasengrenze Wasser/apolares Lösungsmittel bei adsorptiver Sättigung der Grenzschicht⁴.

Bei 44° liegt der σ -Wert für eine 1%ige Lösung beträchtlich höher als für die Konzentrationen 0,87 und 0,75%. Diese vorerst paradox anmutende Erscheinung findet eine zwanglose Erklärung bei Berücksichtigung des Kurvencharakters der Grenzflächenspannung/Zeit-Relationen (Abb. 2).

Bei 37° , das heißt bei einer Temperatur, bei der sich eine *kondensierte* Grenzschicht bildet, erfolgt eine sofortige Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung. Bei 44° , unter Bedingungen, die zur Bildung einer *expandierten* Molekülschicht führen, ergeben sich Werte für die Zeitdauer t_σ zur Einstellung des Gleichgewichtes, von der Größenordnung mehrerer Stunden. Eine Ausnahme bildet der Wert der 1%igen Lösung, der sich auch bei 44° sofort einstellt. Seine Lage im $\sigma/\log c$ -Diagramm läßt erkennen, daß bei einer Konzentration von 1% eine andere Struktur der Grenzschicht vorhanden sein muß. Welche Struktur das ist, geht aus der Lage der $\sigma/\log c$ -Kurven bei Einsetzung der Anfangswerte der Grenzflächenspannung hervor (der Werte nach 10 Min., Abb. 3). Im Konzentrationsgebiet zwischen 0,5 und 0,75% erfolgt ein Abbiegen der $\sigma/\log c$ -Kurve (44°) und Übergang in einen geraden Ast, dessen Neigung das Bestehen einer *kondensierten* Adsorptionsschicht anzeigt, die allerdings, wie Abb. 2 erkennen läßt, nur bei der Konzentration von 1% beständig ist. (Die bei 0,75 und 0,87% primär entstehenden kondensierten Molekülschichten gehen sekundär in den expandierten Zustand über.) Es ergibt sich also die Tatsache, daß sich die Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung *dann* sofort einstellen, wenn ein *kondensierter* Adsorptionsfilm gebildet wird, daß aber andererseits die Umwandlung des kondensierten Aggregatzustandes in den expandierten eine relativ lange Zeit erfordert.

Weiters ist festzustellen (Abb. 1, Kurve 2, und Abb. 2), daß die Umwandlung einer expandierten Molekülschicht in den strengen Ordnungszustand eines kondensierten Films mit einer *Erhöhung* der Grenzflächen-

⁴ Seelich, Mh. Chem. 79, 349 (1948).

spannung verbunden ist. Dies ist verständlich, da die Erniedrigung der Grenzflächenspannung $\Delta\sigma$, die der betreffende grenzflächenaktive Stoff bewirkt, dem „zweidimensionalen Druck“ oder „Spreitungsdruck“ der Moleküle in der Grenzschicht entspricht. Bei paralleler Orientierung

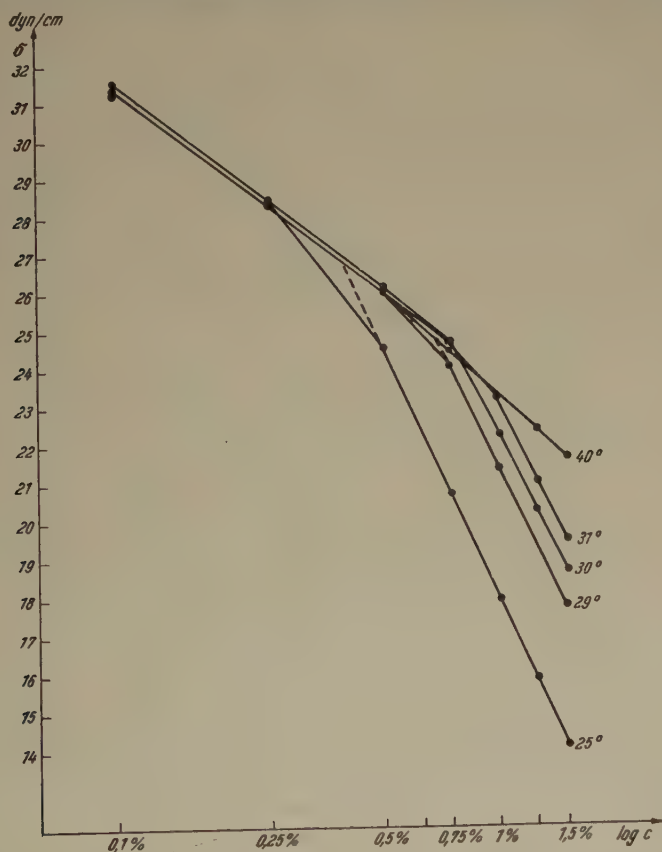


Abb. 6. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Grenzflächenspannungswerte nach 10 Min.

der Moleküle in der Grenzschicht im kondensierten Film werden die zwischenmolekularen Kräfte in viel stärkerem Maße zur Wirkung kommen, als bei der geringen Ordnung des expandierten Zustandes. Diese Kräfte wirken aber entgegen dem Spreitungsdruck, das heißt im Sinne einer Erhöhung der Grenzflächenspannung. Die Differenz von annähernd 4 Dyn zwischen dem σ -Wert bei Extrapolation des geraden Kurvenastes der Kurve 2 bis zur Konzentration von 1% und dem gemessenen Wert bei 1%, gibt unmittelbar die Differenz der zwischenmolekularen

Anziehung bei kondensiertem und expandiertem Aggregatzustand, das heißt die *Kohäsion der Moleküle im „zweidimensionalen“ Kristallgitter des kondensierten Films.*

Die am System Arachinsäure-Dekalin/Phosphatpuffer auftretenden Erscheinungen beobachtet man auch bei Ersatz der Arachinsäure durch Stearinsäure.

System: Stearinsäure-Dekalin/Phosphatpuffer (pH 7,4).

Die Löslichkeit der Stearinsäure in Dekalin ist etwas größer und damit deren Grenzflächenaktivität geringer als die der Arachinsäure. Bei 40 und 50° ergeben die Gleichgewichtswerte der Grenzflächen-spannung eine $\sigma/\log c$ -Abhängigkeit (Abb. 4), aus der sich für das Konzentrationsgebiet der adsorptiven Sättigung ein Flächenwert von 71,5 und 73,5 Å² errechnet. Die Molekülschicht an der Phasengrenze befindet sich demnach bei diesen Temperaturen im „expandierten“ Aggregatzustand und die Fläche pro Einzelmolekül beträgt — wieder unter der Annahme, daß in der Lösung bei diesen Konzentrationen vorwiegend Doppelmoleküle vorhanden sind — 35 bis 37 Å² (größenordnungsmäßig der für höhere Fettsäuren bei adsorptiver Sättigung der Phasengrenze und Bildung expandierter Molekülschichten allgemein beobachteter Wert).

Bei Temperaturen unter 31° und Konzentrationen, die eine adsorptive Sättigung der Grenzschicht ermöglichen, ist die Molekülschicht der Stearinsäure fest, bzw. „zweidimensional kristallin“ (ersichtlich aus dem $\left(\frac{d\sigma}{d/\log c}\right)$ -Wert der Abb. 5). Der Schmelzpunkt dieser Schicht liegt also unter sonst analogen Bedingungen bei der Stearinsäure tiefer als bei der Arachinsäure. Auch in diesem System stellen sich die Gleichgewichtswerte der Grenzflächen-spannung dann sofort ein, wenn eine kondensierte Molekülschicht gebildet wird. Die $\sigma/\log c$ -Kurve der Stearinsäure bei 31° (Gleichgewichtswerte) zeigt dasselbe Phänomen wie die betreffende Kurve der Arachinsäure bei 44°: im Konzentrationsgebiet zwischen 1,25% und 1,5% erfolgt eine Kondensation des Grenzflächenfilms; die damit verbundene Erhöhung der zwischenmolekularen Anziehung bedingt eine Erniedrigung des Spreitungsdruckes, bzw. eine Erhöhung der Grenzflächen-spannung.

Da mit zunehmender Konzentration das Bestreben der gelösten Moleküle, in die Grenzschicht zu wandern, zunimmt, wächst mit ihr auch die Beständigkeit des Zustandes der maximalen Besetzungsdichte — der kondensierten Struktur der Adsorptionsschicht. Bei Temperaturen unter 31° ist dieser Aggregatzustand der Grenzschicht auch bei niedrigeren Konzentrationen (unter 1%) beständig. Diese Beziehung ergibt sich besonders deutlich aus den $\sigma/\log c$ -Kurven bei Einsetzen der Werte nach

10 Min. (Abb. 6). Bei den Temperaturen 40 und 50° ist der expandierte Zustand bis zur Konzentration von 1,5% stabil — es erfolgt keine Abweichung der $\sigma/\log c$ -Kurve von der normalen Relation dieser Größen; bei 31° tritt die Umwandlung in den kondensierten Zustand (Abknicken der Kurve zu den entsprechend größeren $\frac{d\sigma}{t/\log c}$ -Werten) nur bei Kon-

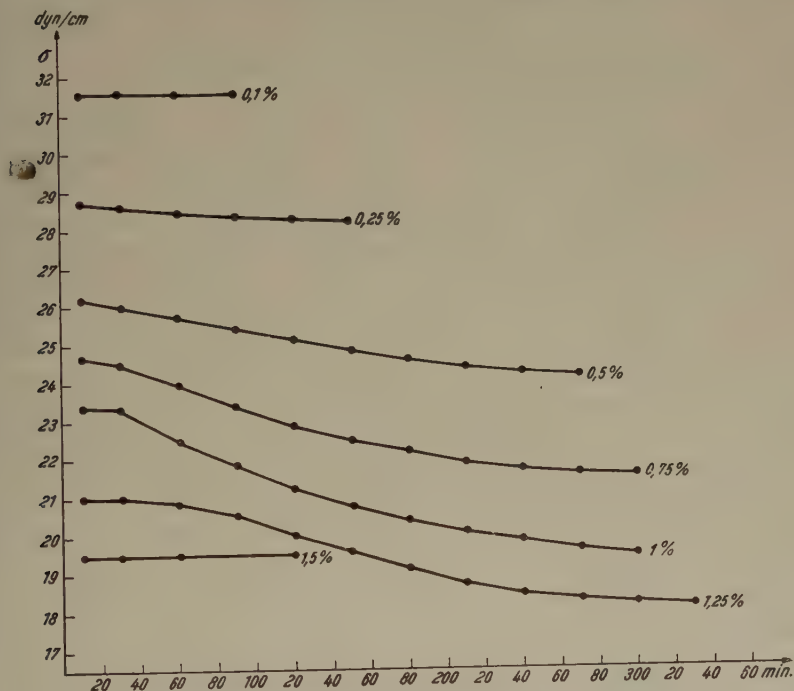


Abb. 7. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; die Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung bei 31°.

zentrationen über 1% ein; mit sinkender Temperatur verringert sich die zur Kristallisation notwendige Konzentration.

Aus den σ/t -Kurven bei 31° (Abb. 7) ist zu entnehmen, daß die Umwandlung der anfänglich gebildeten kondensierten Schicht in den expandierten Zustand bei den Konzentrationen von 1 und 1,25% nicht sofort, sondern erst mit einer deutlichen Verzögerung einsetzt. Die gleiche Erscheinung findet man auch bei der Arachinsäure bei den Konzentrationen 0,75 und 0,87% und einer Temperatur von 44° (Abb. 2). Bei dieser Temperatur und Konzentration befindet sich der primär gebildete kondensierte Film ganz an der Grenze der Bedingungen für die Expansion. Es ist wahrscheinlich, daß in diesem Stadium der Einbau von Spuren

irgendwelcher Verunreinigungen oder eine geringfügige Änderung der H-Ionenkonzentration ein Schmelzen der Schicht bewirkt. Die Zeitdauer t_σ zur Erreichung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung, das ist für die vollständige Dissoziation in den expandierten Zustand, ist auch hier von der Größenordnung mehrerer Stunden.

Die bisherigen Ergebnisse ermöglichen noch nicht, die Form und Lage der σ/t -Kurven bei Konzentrationen und Temperaturen zu verstehen, bei welchen die primäre Bildung einer zweidimensional-kristallinen Molekülschicht und damit deren sekundäres Schmelzen nicht in Frage kommt. Auch unter diesen Bedingungen kann sich der Gleichgewichtswert der Grenzflächenspannung erst nach mehreren Stunden einstellen. Diese Erscheinung wird dann verständlich, wenn man sich klar macht, daß der Grenzschicht aus der Lösung *assoziierte* Moleküle angeboten werden, die erst sekundär, nach Hydratation der polaren Molekülgruppen — deren freie Kraftfelder ja für die Assoziation in polaren Lösungsmitteln verantwortlich sind — dissoziieren. Erst nach vollständiger Dissoziation wird der maximale Wert des Spreitungsdruckes P_S bzw. $\Delta\sigma$, der bei expandierten Filmen einem „zweidimensionalen Gasdruck“ gleichzusetzen ist, erreicht und damit auch das Minimum der Grenzflächenspannung. Daß diese Dissoziation eine so lange Zeit erfordert, ist wohl in dem Umstand begründet, daß es sich hier um ein *dynamisches* Gleichgewicht handelt, bei dessen Einstellung immer wieder Einzelmoleküle unter Bildung von Assoziaten die Grenzschicht verlassen und durch Assoziate ersetzt werden. Die Dissoziationstendenz dieser wird um so geringer sein, je mehr man sich den Bedingungen nähert, bei denen eine kondensierte Adsorptionsschicht stabil ist. Tatsächlich beobachtet man eine Zunahme der Zeit t_σ mit steigender Konzentration der Lösung. Andererseits bedingt eine Verschiebung des p_H -Wertes nach der alkalischen Seite von p_H 5,4 auf 7,4 eine Erhöhung der Ionisation der Carboxylgruppen in der Grenzschicht und bewirkt infolge der gegenseitigen Abstoßung der negativ geladenen Gruppen eine Beschleunigung der Dissoziation der in die Grenzschicht gelangenden Assoziate und damit eine Verkürzung der Zeit t_σ zur Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung (Abb. 8).

Die Verkürzung der Zeit t_σ mit sinkender Konzentration kann allerdings auch noch eine andere Ursache haben: eine Abnahme des Assoziationsgrades oder Verringerung des assoziierten Anteiles der in Lösung befindlichen Moleküle bei abnehmender Konzentration der Lösung. Um diese Frage zu prüfen, wurde untersucht, ob sich die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung durch die Gleichung von *Szyszkowski*⁵

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = b \log \left(\frac{c}{a} + 1 \right)$$

⁵ Z. physik. Chem. 64, 385 (1908).

darstellen läßt. σ_0 = Grenzflächenspannung an der Grenzfläche des reinen Lösungsmittels; σ = Grenzflächenspannung der Lösung; c = molare Konzentration; a und b sind Konstanten.

Diese Gleichung ist, obwohl seinerzeit empirisch gefunden, thermodynamisch begründet⁶ und beschreibt auch in sehr guter Annäherung die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei ver-

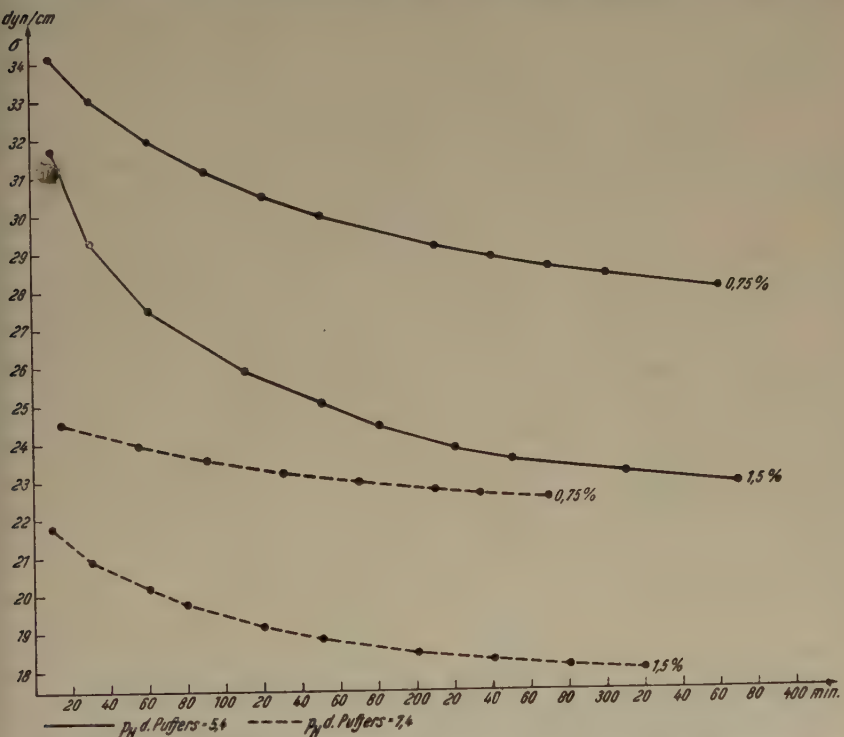


Abb. 8. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer p_H 7,4 und 5,4; die Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung bei 37°.

schiedenen grenzflächenaktiven Stoffen an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten; darunter auch die höherer Fettsäuren an der Paraffinöl/Wassergrenzfläche. Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung der hier beschriebenen Systeme entspricht aber *nicht* der Gleichung von Szyszkowski, und zwar auch nicht bei Temperaturen, bei denen auch im Gebiete hoher Konzentrationen der expandierte Aggregatzustand stabil ist.

In Abb. 9 bringen wir die gemessenen σ -Werte (50°) bei logarithmischem

⁶ Langmuir, J. Amer. chem. Soc, 40, 1361 (1918).
Monatshefte für Chemie. Bd. 81/1—2.

Maßstab der Konzentration (Kurve 1). Die Kurven 2 und 3 sind konstruiert; ihre Bedeutung wird im nachfolgenden erläutert.

Die Konstante a der Gleichung von *Szyszkowski* ist umgekehrt proportional der Grenzflächenaktivität des betreffenden Stoffes an der jeweiligen Phasengrenze; die Konstante b steht in Beziehung zum Platzbedarf F_M der adsorbierten Moleküle im Gebiete der adsorptiven Sättigung (in dem Gebiete, in dem die $\sigma/\log c$ -Kurve annähernd zu einer Geraden

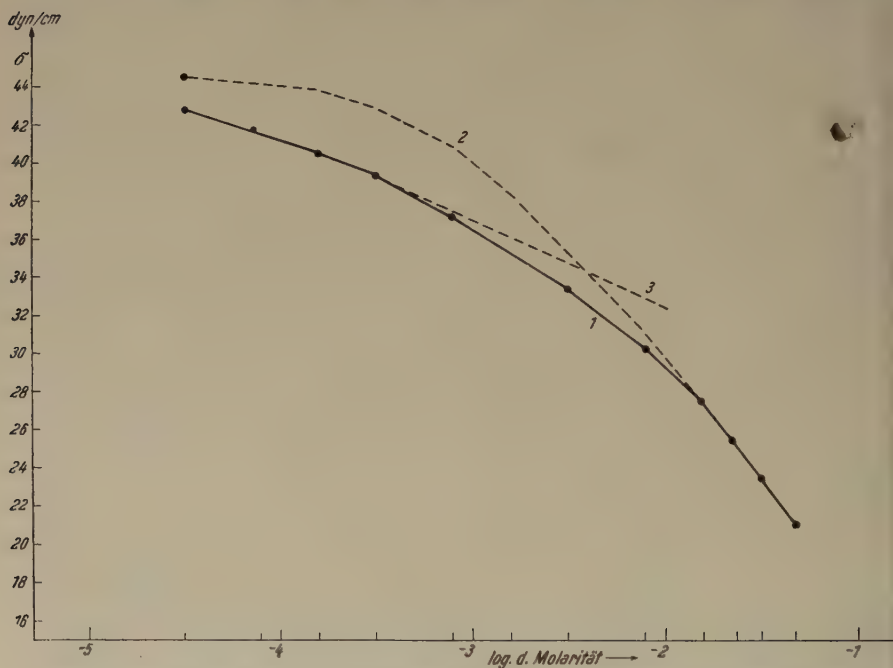


Abb. 9. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei 50° (siehe Text!).

wird) und ist gegeben durch die Größe $\frac{RT}{N \cdot F_M \cdot \sigma_0}^2$. Auch die $\sigma/\log c$ -Kurven der Arachin- und Stearinsäure gehen in eine Gerade über, was nur dann möglich ist, wenn in diesem Konzentrationsgebiete der Assoziationszustand der Moleküle in der Lösung praktisch konstant bleibt, denn sonst wäre der Maßstab der Abszissenachse verfälscht und der „zweidimensionale Druck“ P_S , bzw. der Wert $\Delta\sigma$ bei adsorptiver Sättigung keine lineare Funktion des Logarithmus der aufgetragenen Konzentrationen. Aus der Lage dieser Geraden (bei 50°) berechnen sich die Werte 0,00068 und 0,13 für die Konstanten a und b . Bei Einsetzung dieser Werte in die Gleichung von *Szyszkowski* ergibt sich die Kurve 2. Sie entspricht einer Lösung, deren Assoziationszustand im

ganzen Konzentrationsgebiet derselbe ist wie jener im Grenzgebiete hoher Konzentrationen; aus ihrem Verlauf (der dem Charakter nach dem der $\sigma \log c$ -Kurven höherer Fettsäuren in Paraffinöl gleicht) ist zu entnehmen, daß bei niederen und mittleren Konzentrationen die Werte der Grenzflächenspannung tiefer liegen, als nach den σ -Werten bei hohen Konzentrationen zu erwarten wäre. Da nun in apolaren Lösungsmitteln Einzelmoleküle mit freiliegenden Dipolen zweifellos grenzflächenaktiver sind als Assoziate, so erklärt sich der Verlauf der gemessenen Kurve zwanglos als eine Folge der mit steigender Konzentration zunehmenden Assoziation von Einzelmolekülen.

Die Auffassung, daß der abnormale Kurvenverlauf eine Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgleichgewichtes in der Lösung zur Ursache hat und nicht vielleicht eine Folge von Assoziationsvorgängen in der Grenzschicht darstellt, wird durch den Befund gestützt, daß die aus den Konstanten des Konzentrationsgebietes von 0 bis 0,000313 mol. berechnete Kurve 3 im Gebiete der adsorptiven Sättigung Werte für die molekulare Flächenbeanspruchung gibt, die unakzeptierbar sind (in der Größenordnung von $220 \text{ \AA}^2$). Der Anfangsteil der $\sigma/\log c$ -Kurve (1) verläuft sicher nicht deshalb so flach, weil hier, wie man annehmen könnte, eine mit der Konzentration zunehmende gegenseitige Anziehung der an der Phasengrenze befindlichen Moleküle den Spreitungsdruck verringert — denn in diesem Konzentrationsgebiet ist die Adsorptionsschicht zweifellos gasförmig —, sondern weil mit steigender Konzentration der Lösung der Anteil der Einzelmoleküle zugunsten der besser löslichen und weniger grenzflächenaktiven Assoziate abnimmt.

Auch dann, wenn in der Phasengrenze nur dissoziierte Moleküle beständig sind, ist die Grenzflächenaktivität der Lösung vom Assoziationsgrad der gelösten Moleküle abhängig. Der Spreitungsdruck P_s ($\Delta\sigma$)

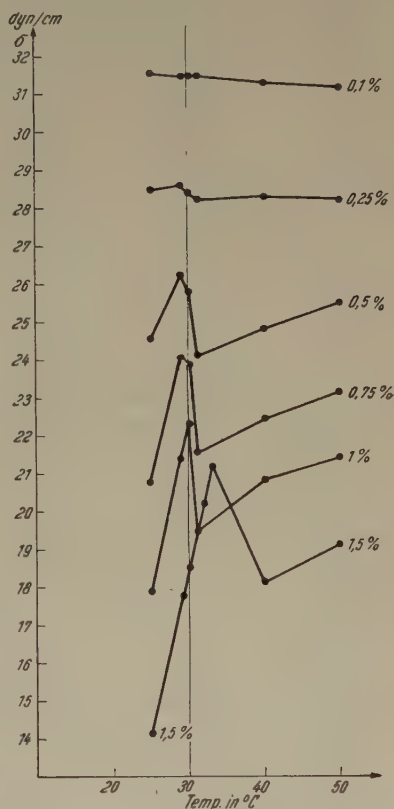


Abb. 10. System: Stearinsäure in Dekalin-Phosphatpuffer; Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung (Gleichgewichtswerte).

ist eine Funktion der Energieabnahme bei Transport der gelösten Moleküle an die Phasengrenze, bzw. des Arbeitsaufwandes beim umgekehrten Vorgang; diese Energieabnahme ist — ebenso wie der erwähnte Arbeitsaufwand — für die besser löslichen Assoziate geringer als für die Einzelmoleküle.

Aus den Kurven der Abb. 1, 3, 4 geht hervor, daß die Grenzflächenspannung von Lösungen der Arachin- und der Stearinsäure innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Erscheinung, auf die wir bereits in früheren Veröffentlichungen aufmerksam machten¹, tritt immer dann auf, wenn die Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe bei Temperatursteigerung stark erhöht wird, so daß sich das Adsorptionsgleichgewicht in der Richtung des gelösten Zustandes verschiebt. Dieser Effekt überdeckt die bei Temperaturzunahme normale Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen dem Lösungsmittel und der angrenzenden Phase. Liegt der Schmelzpunkt der kondensierten Schicht im untersuchten Temperaturintervall, so macht sich in der Grenzflächenspannung/Temperatur-Kurve die bei der Expansion eintretende Zunahme des Spreitungsdruckes P_s als plötzliche Abnahme der Grenzflächenspannung bemerkbar (Abb. 10). Der Schmelzpunkt verschiebt sich mit zunehmender Konzentration der Lösung in der Richtung höherer Temperaturen. Der durch Temperaturerhöhung bewirkte Anstieg der Grenzflächenspannung wird mit abnehmender Konzentration immer geringer, um schließlich in die normale, umgekehrte Temperaturunabhängigkeit überzugehen, die auch im System Dekalin/Pufferlösung gegeben ist.

Daß es sich bei der Erhöhung der Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur um einen reversiblen Vorgang handelt, zeigt Abb. 11. Die Temperaturerhöhung von 25 auf 35° bedingt einen beträchtlichen Anstieg der Grenzflächenspannung. Da aber damit nicht nur eine Desorption auf Grund der Löslichkeitszunahme der Stearinsäure erfolgt, sondern auch eine Umwandlung des Aggregatzustandes vom kondensierten in einen expandierten Adsorptionsfilm, erhöht sich der Spreitungsdruck P_s in dem Maße, als die Dissoziation der assoziierten Moleküle der Grenzschicht fortschreitet; daher der Abfall der σ -Werte nach dem primären Anstieg bei 35°. Nach Wiedereinstellung der Temperatur auf 25° wird der Anfangswert wieder erreicht.

Bei Ausgangstemperaturen, die sehr knapp unter dem Schmelzpunkt der kondensierten Schicht liegen, kann eine Steigerung der Temperatur auf Werte knapp über dem Schmelzpunkt zu Werten der Grenzflächenspannung führen, die nach dem primären Anstieg *unter* den Ausgangswert fallen. Unter solchen Bedingungen ist nach Wiedereinstellung der Ausgangstemperatur der Anfangswert der Grenzflächenspannung nur schwer zu erreichen, da sich der Schmelzpunkt nicht auf längere

Zeit konstant halten läßt, sondern — wohl auf Grund langsam in die Schicht eindringender Verunreinigungen — etwas absinkt.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Aus den erwähnten Befunden geht hervor, daß die Umwandlung des festen, „zweidimensional-kristallinen“ Aggregatzustandes der Molekülschichten an der Phasengrenze Dekalin/wäßrige Phase in den „expan-

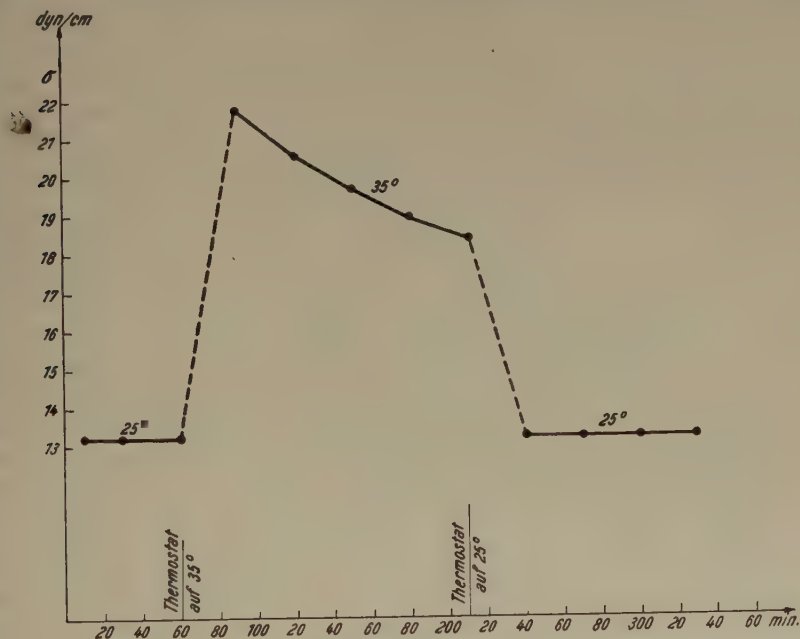


Abb. 11. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer (siehe Text!).

dierten“ Zustand ein relativ langsam verlaufender Vorgang ist, während der umgekehrte Vorgang, die Kondensation, ungleich rascher eintritt und nur bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes der kondensierten Schicht als geringer primärer Anstieg der σ/t -Kurve in Erscheinung tritt. Diese Tatsache wird verständlich, wenn man bedenkt, daß aus der Lösung assoziierte Moleküle adsorbiert werden, die bei Bedingungen, bei welchen eine expandierte Molekülschicht den Gleichgewichtszustand darstellt, erst in Einzelmoleküle dissoziieren müssen. Auch im Gleichgewichtszustand werden dauernd Einzelmoleküle aus der Grenzschicht in die Lösung übertreten und sich assoziieren, während aus der Lösung Assoziate in die Grenzphase wandern und dort dissoziieren.

Diese Art von Gleichgewicht ist in biologischer Hinsicht von Interesse,

da anzunehmen ist, daß in vivo analoge Systeme existieren⁷, bei denen nur die in der Grenzphase befindlichen Moleküle die biologisch aktive Form darstellen und die molekulare Struktur der betreffenden Grenzschicht für den qualitativen und quantitativen Charakter der Reaktion maßgebend ist. Bei einem derartigen System wird die Reaktionsgeschwindigkeit und die quantitative Zustandsänderung nicht allein von den Möglichkeiten der eigentlichen chemischen Reaktion abhängen, sondern in erster Linie von der Adsorption und strukturellen Eingliederung des einen Reaktionspartners in die Phasengrenze.

In ein solches Reaktionsgleichgewicht werden vor allem jene Zustandsänderungen eingreifen, die eine strukturelle Änderung der molekularen Grenzschicht zur Folge haben. So können z. B. bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes zweidimensional-kristalliner Schichten geringe Temperaturänderungen eine beträchtliche Änderung der Reaktionslage bewirken. Da andererseits die Lage des Schmelzpunktes solcher Schichten vom „zweidimensionalen Druck“ $P_S (\Delta\sigma)$ abhängig ist, kann auch bei konstant bleibender Temperatur durch zusätzlichen Einbau von Molekülen in die Phasengrenze oder durch Abwanderung dort vorhandener Moleküle eine Änderung des Aggregatzustandes der Grenzphase und damit eine Umstellung der Reaktionslage für chemische Umsetzungen erfolgen — und zwar auch von solchen, bei denen die betreffenden Stoffe gar nicht als unmittelbare Reaktionspartner in Aktion treten. In dieser Beziehung ist die Tatsache von Interesse, daß geringste Substanzmengen solche Effekte auslösen können.

Auch streng spezifische, an eine bestimmte Molekülstruktur gebundene Wirkungen sind hierbei denkbar und wahrscheinlich. Versuche, um derartige Vorgänge an Modellsystemen zu realisieren, sind in Vorbereitung.

Beachtenswert ist auch die Tatsache, daß geringe Änderungen der Temperatur auf dem Umweg über die Löslichkeitsbeeinflussung der grenzflächenaktiven Stoffe und der damit verbundenen Änderung des Adsorptionsgleichgewichtes und des Spreitungsdruckes P_S die Struktur der Grenzschicht beeinflussen und die Lage des Schmelzpunktes kondensierter Schichten verändern können. Sich aller dieser subtilen Reaktionsmöglichkeiten mehrphasiger Systeme bewußt zu werden, liegt wohl im Interesse aller jener, die sich um ein Verstehen biologischer Reaktionen bemühen.

Zusammenfassung.

An der Phasengrenze Dekalin/Phosphatpufferlösung kommt es bei Verwendung von Arachin- oder Stearinsäure als grenzflächenaktive

⁷ Man darf nicht vergessen, daß die Zell-Lipoide bei Körpertemperatur flüssig sind.

Substanzen nur dann zu einer sofortigen Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung, wenn „kondensierte“ Molekülschichten gebildet werden. Die für die Bildung „expandierter“ Schichten erforderliche Zeit von mehreren Stunden ergibt sich als Folge der nur sehr langsamen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Assoziaten in der Lösung und den Einzelmolekülen in der Grenzschicht. Auch das „Schmelzen“ kondensierter Schichten ist im Gegensatz zur „Kondensation“ ein langsam verlaufender Vorgang; letztere ist mit einer Abnahme des Spreitungsdruckes, bzw. mit einer Zunahme der Grenzflächenspannung verbunden, aus der sich die Kohäsion der Moleküle im „zweidimensionalen Kristallgitter“ ermitteln läßt. Die Lage des Schmelzpunktes der Molekülschicht ist vom Spreitungsdruck P_s ($\Delta\sigma$) abhängig. Die experimentell ermittelte Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung entspricht nicht der Gleichung *Szyszkowskis*, da die Assoziation der Fettsäuren in Dekalin konzentrationsabhängig ist und die Assoziante weniger grenzflächenaktiv sind als die Einzelmoleküle.

Unter bestimmten Bedingungen kann eine Erhöhung der Temperatur eine beträchtliche Erhöhung der Grenzflächenspannung zur Folge haben; dieser Effekt ist reversibel und beruht auf der Erhöhung der Löslichkeit der Fettsäure in Dekalin bei Temperaturzunahme. Aus dem Verlauf der Grenzflächenspannung/Temperaturkurve läßt sich die Lage des Schmelzpunktes kondensierter Molekülschichten entnehmen und auf diesem Wege mit einer Fehlerbreite von zirka 1°C bestimmen.

Es wird auf die Bedeutung der beschriebenen Reaktionsmöglichkeiten mehrphasiger Systeme für das Verständnis biologischer Reaktionen hingewiesen.

Aufteilung der Cellulose in Moleküle und größere Teilchen bei der Veresterung.

(Beobachtungen mit dem Elektronenmikroskop, der Ultrazentrifuge und der Strömungsdoppelbrechungsapparatur.)

Von

R. Signer, A. Aeby, F. Opderbeck und H. Studer.

Aus dem Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)

Bei orientierenden Untersuchungen über die Strömungsdoppelbrechungen verschiedener Kettenmoleküle in Lösung¹ zeigten sich in den meisten Fällen einfache Beziehungen zwischen den optischen Daten und einigen anderen charakteristischen Größen der Lösung, wie Strömungsgradient, Konzentration des Gelösten, Masse und optische Anisotropie der Kettenmoleküle. Bei den Acetylcellulosen wurden Abweichungen von den allgemeinen Regeln beobachtet². Ein unfraktioniertes Produkt zeigte eine vom Gradienten fast unabhängige, starke Doppelbrechung, eine daraus gewonnene Fraktion gleichen Acetylgehaltes und gleicher Viskosität verhielt sich normal, das heißt die Doppelbrechung der Lösung stieg mit dem Gradienten fast linear an.

Diese Beobachtungen wurden folgendermaßen gedeutet: Die unfraktionierte Acetylcellulose sollte nebst Molekülen gröbere, leicht orientierbare Teilchen enthalten.

Eine genauere Untersuchung führte in den Jahren 1935 bis 1937 *F. Opderbeck* aus³. Zuerst wurde geprüft, ob man das abnormale Ver-

¹ *R. Signer*, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 257 (1930).

² *R. Signer* und *H. Groß*, Z. physik. Chem., Abt. A **165**, 186 (1933).

³ Dissertation *F. Opderbeck*, Über den Lösungszustand acetylierter Cellulose, Bonn 1937. Die Dissertation wurde im chemischen Laboratorium der Universität Bern 1935 bis 1937 ausgeführt.

halten auch bei technisch hergestellten, hoch acetylierten Cellulosen finde. Es zeigte sich, daß die technischen „Triacetate“ die vermuteten größeren Teilchen teils enthielten, teils davon frei waren. Abb. 1 zeigt die Doppelbrechung von zwei derartigen Acetylcellulosen ähnlicher Viskosität $[\eta]$, gelöst in Dioxan (Konzentration 1,1 g in 100 ccm Lösung)⁴.

Nach der früher gegebenen Deutung soll die Acetylcellulose, welche die Kurve 1 liefert, grobdisperse, leicht orientierbare und stark doppelbrechende Teilchen besitzen, das andere Acetat sollte nur aus Makromolekülen bestehen.

Wenn man das Lösungsmittel variiert, bleibt der Kurventypus erhalten. Es wurden außer Dioxan Glykolfomal und Chloroform verwendet. Die größeren Teilchen sind also ziemlich stabil und werden nicht etwa in einem anderen Lösungsmittel zu Molekülen aufgeteilt.

Auch die technischen acetonlöslichen Acetylcellulosen, mit etwa 54% Essigsäure, welche durch teilweise Hydrolyse der „Triacetate“ hergestellt wurden, zerfallen in die zwei Klassen mit und ohne größere Teilchen. Abb. 2 zeigt einige Doppelbrechungskurven, Tabelle 1 gibt Aufschluß über Essigsäuregehalt und Viskosität der Produkte.

Die Zerlegung einer Acetylcellulose mit großen Teilchen neben den

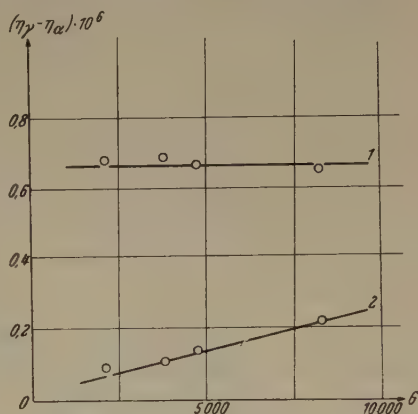


Abb. 1. Strömungsdoppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ von zwei technischen „Triacetylcellulosen“ in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G .

Kurve 1. Triacetat der Rhodiaseta Freiburg i. Br. mit 59,4% Essigsäure und $[\eta] = 1,88$.

Kurve 2. Triacetat anderer Herkunft mit 58,9% Essigsäure und $[\eta] = 1,92$.

Tabelle 1. Acetonlösliche Acetate der Abb. 2.

Nr. der Kurve in Abb. 2	Prozent Essigsäure	$[\eta]$	Hergestellt von
1	53,8	2,03	Rhodiaseta Freiburg i. Br.
2	54,2	1,98	
3	53,6	2,01	
4	53,7	1,95	Rhodiaseta Lyon
5	54,1	2,20	Wacker, München

⁴ Unter $[\eta]$ ist der Ausdruck $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$ sehr verdünnter Lösungen verstanden (η = Viskosität der Lösung; η_0 = Viskosität des Lösungsmittels; c = Konzentration in g/100 ccm).

Molekülen durch fraktionierte Fällung zeigt, daß die grobdispersen Anteile sich in den schwerstlöslichen Fraktionen stark anreichern. Zur Fraktionierung wurde die Acetylcellulose in Aceton gelöst und durch Benzolzugabe die Fraktion a_1 ausgefällt. Weitere Benzolzugaben führten zu den Fraktionen a_2 und a_3 . a_1 wurde in b_1 und b_2 zerlegt, b_1 in c_1 und c_2 . Über Acetylgehalte und Viskositäten der Fraktionen gibt Tabelle 2 Aufschluß.

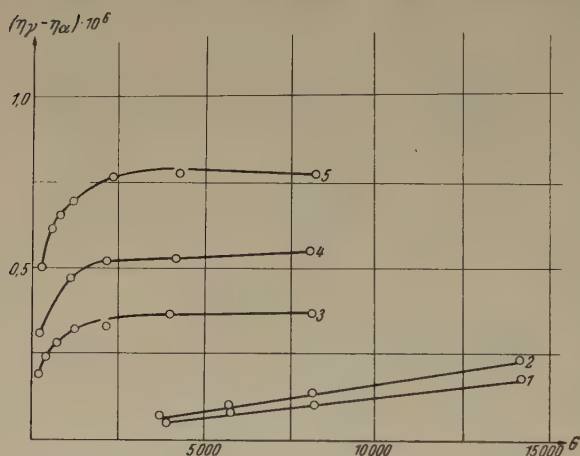


Abb. 2. Strömungsdoppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ von technischen acetonlöslichen Acetylcellulosen, gelöst in Cyclohexanon in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G (Konzentration 1,05 g in 100 ccm).

Abb. 3 zeigt die Strömungsdoppelbrechung von Ausgangsmaterial und Fraktionen.

Tabelle 2. Fraktionierung einer Acetylcellulose.

	Essigsäuregehalt	$[\eta]$
Ausgangsmaterial	54,1	2,2
a_1	54,1	2,3
a_2	53,9	1,6
a_3	54,2	1,3
b_1	54,1	2,5
b_2	54,2	1,7
c_1	53,7	2,6
c_2	54,2	1,7

Die erste Aufteilung in a_1 bis a_3 führt zu einer vollständigen Abscheidung der groben Anteile in a_1 . a_2 und a_3 zeigen geringe Doppelbrechung, die fast linear mit der Strömung ansteigt. Die weitere Aufteilung von a_1 in das schwerer lösliche b_1 und das leichter lösliche b_2 gibt nochmals ein praktisch vollständiges Abscheiden der groben Teilchen in der schwerer löslichen Fraktion. Ihre Doppelbrechung ist zirka viermal stärker als diejenige des Ausgangsmaterials, der Gehalt an groben Teilchen dürfte im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf das Vierfache angestiegen sein. Eine weitere Zerlegung von b_1 in c_1 und c_2 gibt keine vollständige Absonderung der groben Teilchen in die schwerer lösliche Fraktion mehr. Auch c_2 zeigt erhebliche Doppelbrechung. Es ist also nur noch eine schwache Anreicherung der groben Teilchen in c_1 gelungen.

Über den Anteil der groben Teilchen in den Acetylcellulosen und in den Fraktionen läßt sich aus den bisher mitgeteilten Versuchen nichts aussagen. Große stabförmige Teilchen verursachen nach früheren Messungen im Vergleich zu Kettenmolekülen außerordentlich starke Doppelbrechungseffekte. Tabakmosaikvirus mit 3 mg Trockensubstanz

in 100 ccm gibt schon eine so starke Strömungsdoppelbrechung wie die Fraktion c_1 in Abb. 3⁵. Es ist also durchaus möglich, daß der grobdisperse Anteil in den Acetylcellulosen außerordentlich gering ist. Einige Sedimentationsversuche in der Ultrazentrifuge⁶ mit der Fraktion c_1 der Tabelle 2 geben Aufschlüsse hierüber. Bei einer Lösung mit 0,25 g in 100 ccm Aceton ließen sich keine größeren Anteile erkennen. Dies legte die Annahme nahe, daß die gesuchten Teilchen wegen ihrer sehr

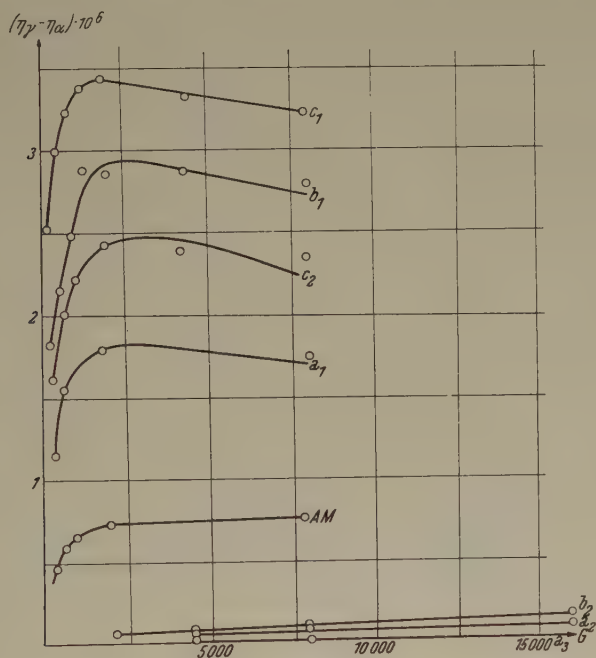


Abb. 3. Strömungsdoppelbrechung n_γ , n_α von acet unlöslichen Acetylcellulosen in Cyclohexanon in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G (Konzentration 1,05 in 100 ccm). AM — Ausgangsmaterial; a_1 bis c_2 = Fraktionen.

großen Masse schon in der Anlaufperiode des Rotors auszentrifugiert werden. Bei einer sehr viel konzentrierteren Lösung sollte die Sedimentation durch die hohe Viskosität, bedingt durch die Kettenmoleküle,

⁵ G. A. Kausche, H. Guggisberg und A. Wissler, Naturwiss. 27, 303 (1939). Alle Konzentrationsangaben dieser Arbeit enthalten den Druckfehler g/ccm statt g/Liter.

⁶ Ausgeführt 1938 im physiko-chemischen Laboratorium der Universität Upsala. Herrn Prof. The Svedberg verdanken wir auch an dieser Stelle die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut und die Benützung der Apparate. Einzelheiten über die Messungen mit der Ultrazentrifuge finden sich ebenfalls in der Dissertation F. Opderbeck.

wesentlich verlangsamt sein. Tatsächlich ließen sich in einer Lösung mit 2,0 g in 100 cm Aceton mit der *Lamm*schen Skalenmethode zwei Konzentrationsgradienten beobachten, ein kleiner mit der Sedimentationskonstante $s_{20} = 3,8 \cdot 10^{-13}$ und ein großer mit $s_{20} = 3,0 \cdot 10^{-13}$. Der erste entspricht den groben Teilchen, der zweite den Molekülen. Unter der Annahme eines gleichen Brechungsindex der Moleküle und der groben Teilchen ergibt sich deren Menge zu etwa 2% der gesamten Acetylcellulose. In der nichtfraktionierten Substanz ist die Menge der grobdispersen Anteile demnach unter 1%.

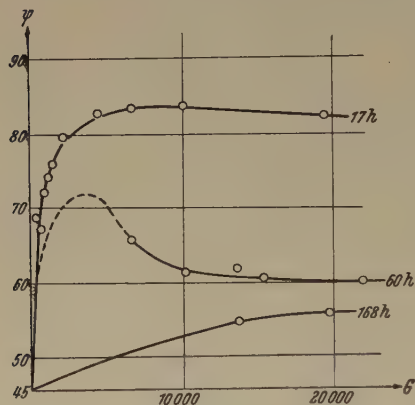


Abb. 4. Orientierungswinkel ψ von iso-Buttersäureestern mit verschiedener Veresterungszeit von 17, 60 und 168 h in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G .

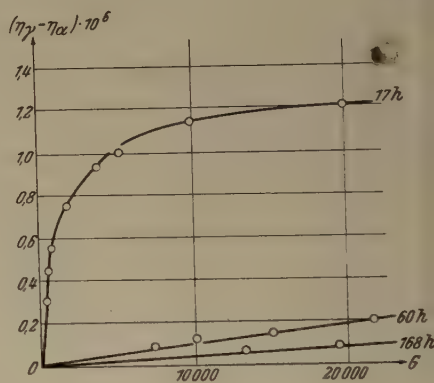


Abb. 5. Strömungsdoppelbrechung von iso-Buttersäureestern mit verschiedener Veresterungszeit von 17, 60 und 168 h in Abhängigkeit des Strömungsgradienten G .

In den letzten Jahren stellten wir Ester der Cellulose mit Propionsäure, normal- und iso-Buttersäure, iso-Valeriansäure, Hydrozimsäure, Zimsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure und Crotonsäure her, wobei in allen Fällen mit der freien Säure unter Zusatz von viel Chloressigsäureanhydrid⁷ und wenig Magnesiumperchlorat als Katalysator gearbeitet wurde⁸. Alle diese Ester enthalten nach der Strömungsdoppelbrechung mehr oder weniger grobdisperse Anteile.

Bei einem an groben Teilchen reichen iso-Buttersäureester wurde geprüft, ob bei längerem Erhitzen in einem ziemlich hochsiedenden Lösungsmittel eine vollständige Zerteilung in Moleküle auftrate. Bei 5minutigem und 1stündigem Kochen in Amylacetat (Sdp. 137°) blieb die Strömungsdoppelbrechung und die Viskosität der Lösung unverändert.

⁷ D. R. P. 516 250; E. P. 313 408; USA. P. 880 420.

⁸ Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung der Ester und ihrer Strömungsdoppelbrechung findet sich in der Dissertation A. Aeby, Herstellung und Untersuchung von Celluloseestern, Bern 1948.

Die großen Teilchen zerfallen also auch unter dem Einfluß des siedenden Lösungsmittels nicht in Moleküle.

Über den Bau der großen Teilchen gibt folgende Beobachtung einen gewissen Anhaltspunkt. Bei kurzer Einwirkung des Veresterungsgemisches entsteht ein an groben Teilchen reiches Produkt. Bei längerer Reaktionszeit geht der grobdisperse Anteil zurück und verschwindet

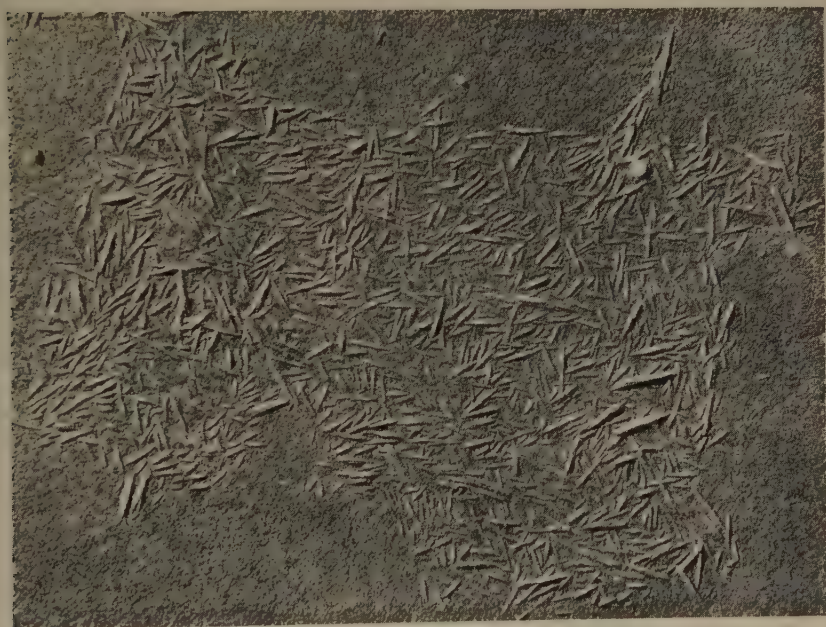


Abb. 6. Elektronenmikroskopisches Bild eines Filmes von Cellulose-iso-Buttersäureester mit groben Teilchen. Vergrößerung 20,000 fach.

bei sehr langem Umsatz ganz. Dies stützt die Vermutung, daß die groben Teilchen gut kristalline Bezirke sind, die anfänglich nur oberflächlich verestert werden. Erst bei sehr langer Einwirkung des Veresterungsgemisches wird die Reaktion auch im Innern des Kristallits vollständig. Folgendes sind die Einzelheiten dieser Versuchsreihe: Je 1 g Baumwolle wurde mit 24 g Chloressigsäureanhydrid, 8 g iso-Buttersäure und 16 mg Magnesiumperchlorat bei 60° verschieden lange behandelt. Die Reaktionszeiten waren 17, 60 und 168 Std.; die $[\eta]$ -Werte der entstehenden iso-Buttersäureester 1,65, 1,37 und 0,62 (Lösungsmittel: Butylacetat). Lösungen der drei Ester mit 0,5 g in 100 cem Butylacetat geben Orientierungswinkel Ψ gemäß Abb. 4 und Strömungsdoppelbrechungen entsprechend Abb. 5.

Orientierungswinkel- und Strömungsdoppelbrechungskurven zeigen,

daß nach 17stündiger Veresterung viel, nach 60stündiger Veresterung wenig und nach 168stündiger Veresterung keine grobdispersen Anteile vorhanden sind. Die Auffassung, die groben Anteile seien die bestgeordneten kristallinen Bezirke, bedarf natürlich weiterer Prüfung. Es liegt nahe, diese Teilchen zu isolieren und analytisch zu untersuchen.

Mit dem Elektronenmikroskop können die groben Teilchen, auf deren Gegenwart die Strömungsdoppelbrechung schließen läßt, direkt sichtbar gemacht werden⁹.

Abb. 6 zeigt eine sehr dünne Schicht eines kurzfristig veresterten Cellulose-iso-Butyrats. Es wurde von dem Ester eine 0,2%ige Lösung in Amylacetat hergestellt, die Lösung auf einer Formvarfolie eingedunstet und das Objekt mit Gold unter einem Winkel 1:5 bedampft. Man erkennt viele stabförmige Teilchen mit Längen zwischen 1000 und einigen 1000 Å und Breiten von etwa 100 Å. Ferner ist an der Art der Schatten zu sehen, daß die Stäbchen nicht frei auf der Trägerfolie liegen, sondern in einer strukturlosen Masse, den Kettenmolekülen, eingebettet sind.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden aus Mitteln aus den Arbeitsbeschäftigungskrediten der schweizerischen Eidgenossenschaft ermöglicht.

Zusammenfassung.

Die Strömungsdoppelbrechung vieler Ester der Cellulose mit organischen Säuren zeigt neben den Kettenmolekülen gröbere, leicht orientierbare Teilchen an. Diese können durch Fraktionierung in den schwerst löslichen Anteilen stark angereichert werden. Sie lassen sich mit der Ultrazentrifuge im Sedimentationsdiagramm erkennen und können elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden.

⁹ Die elektronenmikroskopische Untersuchung wurde von *H. Studer* und *A. Aeby* ausgeführt.

Das Prinzip der totalen Reversibilität und das Wegscheidersche Paradoxon.

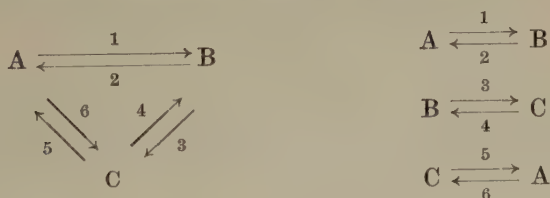
Von

A. Skrabal, w. M. der Österr. Akad. der Wiss., Graz.

(Eingelangt am 13. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

Alle Systeme chemischer Simultanreaktionen, die auf zwei oder mehreren Reaktionsbahnen zu demselben Endzustande oder Gleichgewichte führen, sind zyklischer Natur. Die Reaktionszyklen sind stets dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der Einzelreaktionen größer ist als die der *unabhängigen*, mit deren Umsatzvariablen *allein* sich der jeweilige Zustand des Systems beschreiben läßt¹.

Der denkbar *einfachste* Fall eines Reaktionszyklus ist die gegenseitige Umwandlung dreier *Tautomerer* nach dem Schema:



Es führt zu zwei unabhängigen simultanen Differentialgleichungen, die vor langer Zeit von R. Wegscheider² integriert wurden. Im *Endzustande* des Systems ist:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\text{B}}{\text{A}} &= \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_6} = K_1 \\
 \frac{\text{C}}{\text{B}} &= \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6} = K_2 \\
 \frac{\text{A}}{\text{C}} &= \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = K_3 = \frac{1}{K_1 K_2}
 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

¹ A. Skrabal, Mh. Chem. 80, 21 (1949).

² R. Wegscheider, Mh. Chem. 22, 849 (1901); Z. physik. Chem. 39, 257 (1902).

Wie *R. Wegscheider* gezeigt hat, muß im simultanen Gleichgewichte, wenn die einzelnen Paare von Gegenwirkungen *auch für sich allein* im Gleichgewichte stehen sollen, die Beziehung gelten:

$$k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5. \quad (2)$$

Im Laufe der Zeit hat diese *Wegscheidersche* Beziehung *verschiedene* Namen erhalten³. Wir wollen sie als das „*Prinzip der totalen Reversibilität*“ (PTR) bezeichnen. Führt man dieses in (1) ein, so wird nämlich:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_4} \quad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_6} \quad (3)$$

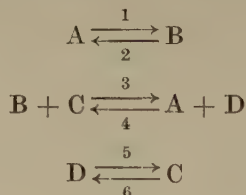
und *dieser* Endzustand sei als das „*totale Gleichgewicht*“ (TG) bezeichnet.

In allen anderen Fällen entspricht der Endzustand einem „*Zirkulargleichgewichte*“ (ZG). Im *extremsten* Falle des letzteren sind *alle* Koeffizienten auf der einen Seite der Beziehung (2) *Null*, also etwa $k_2 = k_4 = k_6 = 0$. Alsdann wird aus (1):

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_3} \quad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_5} \quad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_1} \quad (4)$$

oder das „*totale Zirkulargleichgewicht*“ (TZG).

R. Wegscheider hat dann dargetan, daß die ZG zuweilen einem „*thermodynamischen Paradoxon*“ gleichkommen. Das ist etwa bei folgendem Reaktionszyklus:



der Fall. Das Paradoxon ist dadurch gekennzeichnet, daß in die „Gleichgewichtskonstanten“ des Zyklus:

$$K_1 = \frac{B}{A} \quad K_2 = \frac{A D}{B C} \quad K_3 = \frac{C}{D}$$

³ Vgl. u. a.: *P. Kohnstamm* und *F. E. C. Scheffer*, Proc. Amsterd. Acad. **13**, 789 (1911); *R. Marcelin*, Ann. Physique [9] **3**, 173 (1915); *I. Langmuir*, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2253, 2262 (1916); *A. Einstein*, Physik. Z. **18**, 121 (1917); *L. Reiner*, Z. anorg. Chem. **127**, 187 (1921); *O. Klein* und *S. Rosseland*, Z. Physik **4**, 46 (1921); *J. Franck*, Z. Physik **9**, 289 (1922); **11**, 161 (1922); Naturwiss. **12**, 1066 (1926); Ergeb. exakt. Naturwiss. **2**, 112 (1923); *R. H. Fowler*, Philos. Mag. **47**, 264 (1924); *J. N. Brønsted* und *K. Pedersen*, Z. physik. Chem. **108**, 221 (1924); *R. C. Tolman*, Physic. Rev. [2] **23**, 693 (1924); Proc. nat. Acad. Sci. USA. **11**, 436 (1925); J. Amer. chem. Soc. **47**, 2654 (1925); J. Franklin Inst. **203**, 661, 811 (1927); *G. N. Lewis*, Proc. nat. Acad. Sc. USA. **11**, 179 (1925); *J. Frenkel* und *N. Semenoff*, Z. Physik **48**, 216 (1928); *E. Baur*, Z. physik. Chem. **140**, 194 (1929); Helv. chim. Acta **17**, 504 (1934); *L. Onsager*, Physic. Rev. [2] **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).

die „Anfangskonzentrationen“ der Reaktanten eingehen, während die vollkommenen oder thermodynamischen Gleichgewichte von letzteren *unabhängig* sind. Das Paradoxon *verschwindet*, wenn zwischen den sechs Koeffizienten die Beziehung (2) oder das PTR zurecht besteht.

Wegscheider gewinnt die „Gleichgewichtsbedingungen“, indem er die zeitliche Veränderlichkeit zweier unabhängiger Reaktanten, wie etwa A und D, Null setzt. Gegen diese Berechnung könnten Bedenken erhoben werden. Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe⁴, können Reaktionszyklen auch nach der Art „gedämpfter Schwingungen“ ablaufen. Alsdann werden die Zeitableitungen der unabhängigen Reaktanten, im gegebenen Falle also A' und D', niemals *gleichzeitig* Null, sondern A' = 0 und D' = 0 liegen stets um die halbe Schwingungsdauer *auseinander*. Da aber die Schwingungen stets gedämpft sind, werden für die Zeit $t = \infty$ sowohl A' wie D' Null, und obige Bedenken fallen weg.

Wegscheider hat nun an einer Anzahl von Reaktionszyklen gezeigt, daß das Paradoxon bald aufscheint, bald nicht, ohne im allgemeinen anzugeben, wann das eine oder das andere zutrifft. Mit Hilfe der Begriffe des TG und des TZG läßt sich diese Frage unschwer beantworten.

So ist im vorliegenden Beispiel im *totalen Gleichgewichte*:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_3} \quad \frac{A D}{B C} = \frac{k_3}{k_4} \quad \frac{C}{D} = \frac{k_5}{k_6}$$

oder $k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5$. Die Brüche der Reaktanten entsprechen dem Massenwirkungsgesetze *chemischer Reaktionen*. Im *totalen Zirkulargleichgewichte*, etwa für $k_2 = k_4 = k_6 = 0$, ist hingegen $k_1 A = k_3 B C = k_5 D$, oder:

$$\frac{B C}{A} = \frac{k_1}{k_3} \quad \frac{D}{B C} = \frac{k_3}{k_5} \quad \frac{A}{D} = \frac{k_5}{k_1}$$

Die Reaktanten dieser Brüche entsprechen *keinen* möglichen Reaktionen, die ja den stöchiometrischen Grundgesetzen Genüge leisten müßten, sondern „Nonreaktionen“, denn $A = B + C$, $B + C = D$ und $D = A$ sind *keine* Gleichungen möglicher Reaktionen. Daher führt unser zyklisches System bei *freier* Wahl der Koeffizienten zu einem Wegscheiderschen Paradoxon, im Gegensatz zu dem Fall der drei Tautomeren, denn nicht nur die Brüche in (3), auch die in (4) entsprechen *chemischen Reaktionen*.

Das gleiche läßt sich an allen weiteren von Wegscheider behandelten Reaktionszyklen dartun. Das Paradoxon tritt immer dann in Erscheinung, wenn die Beziehungen zwischen den Reaktanten im TZG Nonreaktionen entsprechen.

Die Reaktionszyklen leiten bei freier Wahl der Koeffizienten alle nur zu dem Endzustande eines Zirkulargleichgewichtes, zu einem wirklichen Gleichgewichte nur dann, wenn die Koeffizienten nach dem

⁴ A. Skrabal, Z. physik. Chem., Abt. B 6, 382 (1930). — Siehe auch R. Tambs Lyche, Kong. norske Vidensk. Selsk., Skr. 1928, Nr. 4.

PTR geregelt sind. Und zwar gilt dies für *alle* Reaktionszyklen, gleichgültig, ob sie ein Paradoxon ergeben oder nicht.

Reaktionszyklen liegen stets vor, wenn ein und dasselbe *chemische Gleichgewicht* auf zwei oder mehreren Reaktionsbahnen erreichbar ist, was nach den allgemeinen Erfahrungen die Regel zu sein scheint. Alsdann wären aber die Koeffizienten der Geschwindigkeit *nicht autark*, sondern nach dem PTR geregelt. Es würde der Hinweis von *Emil Baur*⁵ gelten: „Das reagierende System kennt die Nähe seines Gleichgewichtes, weiß das Gleichgewicht voraus, dem es zustrebt. Dies ist die Umkehrung des Gedankenganges der Molekularkinetik. Nicht der Ablauf bestimmt allein das Gleichgewicht, sondern das Gleichgewicht ist mitbestimmend für den Ablauf.“

Eine derartige Auffassung wäre tatsächlich gleichbedeutend mit einem „Hylozoismus“ der unbelebten Natur. Denken wir etwa an die isomeren Kohlenwasserstoffe und an die astronomischen Zahlen, die die Strukturlehre für die Hochmolekularen ergibt, welche unzähligen Isomeren durch Katalyse zu Tautomeren werden. So haben *H. Koch* und *H. Richter*⁶ mit Hilfe der Katalyse in der Tat die fünf isomeren Hexane in ein und dasselbe „Gleichgewichtshexan“ umzulagern vermocht. Alle diese Reaktionen gehören zyklischen Systemen an, ihre Koeffizienten sollten nach dem PTR geregelt, also a priori von dem „Gleichgewichtsgedanken beseelt“ sein.

Auf der anderen Seite scheinen aber die Koeffizienten tatsächlich *autark* zu sein, denn *sie* sind das Primäre, das Gleichgewicht als das Sekundäre geht aus den *Geschwindigkeiten* hervor und nicht umgekehrt. So läßt sich zeigen, daß auf Grund rein kinetischer Vorstellungen die Gleichgewichte der Isomeren zuweilen aus den Koeffizienten der Geschwindigkeit erschlossen werden können⁷. Das chemische *Gleichgewicht* als das Gewordene entsteht immer nur aus dem Werdenden oder den *Geschwindigkeiten* der Reaktionen.

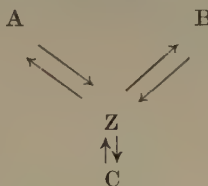
Kinetik auf der einen und Statik auf der anderen Seite zeitigen

⁵ *E. Baur*, „Die Naturanschauung der Baurischen Kinetik“ in *Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich* 89, Beih. Nr. 1, 42 (1944).

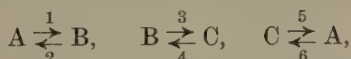
⁶ *H. Koch* und *H. Richter*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 77, 127 (1944).

⁷ *A. Skrabal*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 76, 281 (1943). Meine Überlegungen nahmen von einer *unendlich* langen Kohlenstoffkette ihren Ausgang. Für eine reale *endliche* Kette konnte Herr *Richter* zeigen, daß das Ergebnis in einem Punkte ein etwas anderes ist und von der Paarigkeit der Kohlenstoffatome abhängt, wogegen nichts einzuwenden ist. Das Zutreffen der *Richterschen* Auffassung kann ich aus meinen eigenen Messungen auf dem Gebiete der reversiblen Esterifizierung und Verseifung bestätigen. Den Hinweis auf die *Richterschen* Darlegungen verdanke ich Herrn *Koch*, der die Bearbeitung des wissenschaftlichen Nachlasses des durch einen Unfall am 13. April 1944 ums Leben gekommenen Dr. *H. Richter* übernommen hat.

demnach bei den Reaktionszyklen ein böses *Dilemma*. Zu einem Ausweg aus diesem führt meines Erachtens allein die *Dezyklisierung* des Reaktionszyklus. So habe ich bereits 1935 gezeigt⁸, daß der Verlauf der Tautomerisierung der drei Isomeren nach beistehendem Schema über ein *Instabiles*



(engl. „intermediate“) Z hinsichtlich der Koeffizienten k_1 bis k_6 der drei Reaktionen



die nunmehr „*Bruttoreaktionen*“ sind, für beliebige Werte der Koeffizienten der *Zwischenreaktionen* $Z = A$, $Z = B$ und $Z = C$ *a priori* zur Beziehung $k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5$ des PTR führt.

Aus der Erfahrung lassen sich dann auch Schlüsse über die *Natur* des Instabilen Z ziehen. Denken wir uns etwa für die Isomeren A, B, C die drei bekannten Pentane (Normalpentan, Isopentan und Tetramethylmethan), womit nach der *Strukturlehre* die *stabilen* Pentane erschöpft sind. Das instabile Pentan Z kann daher von *keiner* bestimmten Struktur mehr, sondern nur ein „*Astrukturelles*“ sein, das einerseits reaktionsbereit ist, zu den Strukturellen A, B, C sich umzusetzen, und das andererseits aus den Stabilen sich immer nur in verschwindender Menge zu bilden vermag. Wäre es anders, so hätte man das Isomere Z schon längst entdeckt und dargestellt.

In der Tat führt das Studium des zeitlichen Verlaufes der chemischen Reaktionen sehr häufig zur Notwendigkeit der Annahme der Existenz von *Astrukturellen*, die sich durch keine chemische Strukturformel beschreiben lassen, und die sich also nur als instabile Zwischengebilde bei der Bildung stabiler Stoffe aus anderen stabilen präsentieren⁹.

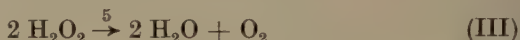
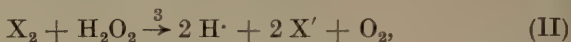
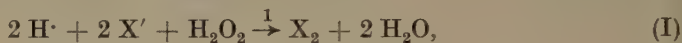
Der ausgepichte „Experimentalchemiker“ könnte vorstehende Erörterungen als eine rein theoretische und unfruchtbare Angelegenheit ablehnen und ihre praktische Bedeutung für das Experiment negieren. Das Gegenteil ist zutreffend. Man kennt verwickelte Reaktionsfolgen, deren scheinbare Ungereimtheit und Gegensätzlichkeit von scharfen

⁸ A. Skrabal, Mh. Chem. **66**, 129 (1935).

⁹ Siehe u. a. R. Wegscheider, Mh. Chem. **21**, 361 (1900) und Z. physik. Chem. **34**, 290 (1900). — R. Kuhn und F. Ebel, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 919 (1925). — A. Skrabal, Angew. Chem. **54**, 343 (1941); Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 77, 153 (1947).

Naturbeobachtern, wie *C. F. Schönbein* und *E. Lenssen*, vor langer Zeit festgestellt wurde und diesen nicht entgangen ist. Es sind dies unter anderem die Vorgänge, die die Halogene, vor allem Jod und Brom, und ihre Halogenide bei Gegenwart von *überschüssigem* Wasserstoff-superoxyd dem Beobachter darbieten¹⁰.

Bezeichnet *X* das Halogen, so sind folgende neben- und nacheinander verlaufende „irreversible“ Reaktionen:



vorgelegen. Das Ungereimte und Gegensätzliche besteht darin, daß Hydroperoxyd nach (I) Halogenwasserstoff zu Halogen oxydieren und gleichzeitig nach (II) Halogen zu Halogenwasserstoff reduzieren soll.

Das System ist *zyklisch*, denn seine Reaktionsgleichungen sind nach (I) + (II) = (III) miteinander verknüpft. Im *Endzustande* des Systems wird sein:

$$k_1 [\text{H} \cdot]^2 [\text{X}']^2 [\text{H}_2\text{O}_2] = k_3 [\text{X}_2] [\text{H}_2\text{O}_2] = k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

und demgemäß:

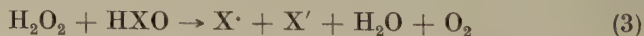
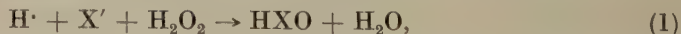
$$\frac{[\text{X}_2]}{[\text{H} \cdot]^2 [\text{X}']^2} = \frac{k_1}{k_3} = \text{konstant} \quad (*),$$

unabhängig von der Konzentration des H_2O_2 und dem Werte von k_5 . Dieser Endzustand entspricht *keinem Gleichgewichte*, sondern einem „*Grenz-zustande*“ (engl. „steady state“). Während des letzteren verläuft die „*reine Katalyse*“ des Wasserstoffsuperoxyds nach der Gl. (III) bis zum Aufbrauch des H_2O_2 . Die Katalysatoren sind $\text{H} \cdot$, X' und X_2 , und da (III) *allein* verläuft, sind ihre Konzentrationen *konstant*, darüber hinaus nach (*) *geregelt*, welche Beziehung experimentell *verifiziert* ist. Der Massenbruch (*) korrespondiert der Nonreaktion:



und das System (I) bis (III) führt zu einem *Wegscheiderschen Paradoxon*.

Das Paradoxon *verschwindet*, wenn man annimmt, daß die drei Reaktionen *nicht* direkt, sondern *indirekt* über die unterhalogenige Säure HXO als *Instabiles* nach:



verlaufen. — Zwischen *diesen* drei Reaktionen besteht *keine* Beziehung mehr, sie sind voneinander *unabhängig*, ihr System ist *kein zyklisches*. Durch *Dezyklisierung* ist das Paradoxon zum Verschwinden gebracht

¹⁰ Literatur bei *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 177. Dresden und Leipzig 1941.

worden. Im *Grenzzustande* der reinen Katalyse ist die einzige, als reversibel angenommene Reaktion (2) notwendig im chemischen Gleichgewichte.

Grundsätzlich sind alle Reaktionen im homogenen System reversibel. Alsdann werden auch die Reaktionen (I) bis (III) reversibel, und es läßt sich leicht zeigen, daß ganz gegen *Ende* des Grenzzustandes *alle* Reaktionen (1) bis (3) und (I) bis (III) ins *chemische* Gleichgewicht gelangen. Mit der Dezyklisierung der „Bruttoreaktionen“ (I) bis (III) gilt für deren Koeffizienten das PTR.

Ein Wort ist noch über das *Instabile* zu sagen. Wir haben bisher angenommen, daß letzteres das strukturelle HXO ist. Zu dem nämlichen Ergebnis gelangen wir aber auch, wenn wir an Stelle des Strukturellen ein *astrukturelles* Z setzen, wobei in den Gebieten, wo HXO *stabil* ist, als weitere Simultanreaktion noch $Z \rightleftharpoons \text{HXO}$ hinzukommt¹¹.

In allerletzter Zeit hat *E. Abel*¹² die Reaktionen (1) bis (3) im Zusammenhalt mit einigen anderen Jodreaktionen noch weiter aufgespalten. Es ist nach einem von *J. H. van't Hoff* ausgesprochenen Prinzip anzunehmen, daß die „Urreaktionen“ alle sehr *einfacher* Art sind und schließlich auf die Übergänge von Elektron und Proton¹³ (Deuteron) hinauslaufen, wobei den letzteren der Charakter von Instabilen zufällt. Was speziell die wirksame Form der unterjodigen Säure anlangt, so hat *Abel* als solche das Kation J^+ hingestellt, an welches ich schon vor langer Zeit gedacht habe¹⁴. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Aufspaltung zusammengesetzter Reaktionen auf Grund der „kinetischen Analyse“ immer nur zu den *zeitbestimmenden* (engl. „rate determining“) Reaktionen und den „*Fließgleichgewichten*“ führt. Dieses Ergebnis ist ein „*vorläufiges*“, denn auch die Fließgleichgewichte können ihrerseits zusammengesetzt sein¹⁵. Um auch die Teilreaktionen der letzteren zu erfahren, müßten die Fließgleichgewichte relativ *verzögert*, die kinetische Analyse relativ *deutlich beschleunigt* werden, daß aus den Fließgleichgewichten weitere *zeitbestimmende* Teilreaktionen sich herausheben usw., bis man schließlich *nur* mehr zeitbestimmende Reaktionen vor sich hat. Nach dem gegenwärtigen Stand unseres Wissens ist die Aufspaltung der Reaktionen (I) bis (III) in die Teilreaktionen (1) bis (3) *allein* notwendig und hinreichend, zumal, wenn man für HXO die instabile Form Z setzt, also die *Natur* des Instabilen noch offen läßt.

Die theoretischen reaktionskinetischen Untersuchungen von *R. Wegscheider* sind heute rund 50 Jahre alt und lange Zeit hatten sie in einem Dornröschenschlaf auf ihre Fruktifizierung zu warten. Nun, da letztere erfolgt ist, mahnen sie an einen Ausspruch unseres großen Landsmannes *Ludwig Boltzmann*: „Es gibt nichts Praktischeres als die Theorie.“

¹¹ *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 158 (1947).

¹² *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

¹³ In unseren Reaktionsgleichungen haben wir der Einfachheit halber an Stelle des Hydroxoniumions H_3O^+ das Proton H^+ gesetzt, wie es fast allgemein üblich ist. De facto ist H^+ ein Instabiles, das sich mit dem Stabilen H_3O^+ im Fließgleichgewicht befindet.

¹⁴ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **28**, 319 (1907).

¹⁵ *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 245 (1934).

Physikalisch-chemische Untersuchungen an wasserlöslichen Chlorophyllderivaten.

Von

Mona Spiegel-Adolf.

Department of Colloid Chemistry, Temple University, Medical School,
Philadelphia, Pennsylvania.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die Wasserlöslichkeit einiger Chlorophyllderivate (CD) bietet solche Vorteile für die physikalisch-chemische Untersuchung, daß demgegenüber ihre Inhomogenität weniger ins Gewicht fiel.

Zur Verfügung standen folgende Stoffe*:

1. Ein Handelsprodukt von Chloresium (Abkömmling von $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$), das aus 74% wasserlöslichen Abkömmlingen (CD_1) besteht.

2. „Rekristallisiertes“ Chloresium, das von *J. Chamelin*, M. Sc., und *Dr. Newman* aus dem ersten Stoff durch Entfernung der pflanzlichen Wachse und Fettsäuren erhalten wurde. Dabei wurden Wasser, Methanol, Benzol, Petroläther, Äthyläther, Adsorption an Talkum und Elution mit Wasser, sowie endlich Trocknung angewendet. Das Endprodukt besteht aus verseiften komplexen Na-Metall (Fe, Cu, Mg)-Derivaten des Chlorophylls. In dem letzteren ist das Verhältnis von Chlorophyll a zu Chlorophyll b 3 : 1, etwa das gleiche wie in gewöhnlichem Chlorophyll (2,9 : 1)⁹. Etwa 24 verschiedene Chlorophyllderivate wurden im rekristallisierten Chloresium (CD_2), das in Eisessig Fluoreszenz zeigt, identifiziert.

3. „Rekristallisiertes“ Chloresium enthält 10% NaCl. Der größte Teil davon konnte durch intensive Dialyse gegen fließendes dest. Wasser entfernt werden. Nach Erreichung einer Leitfähigkeit von $3,4 \times 10^{-5}$

* Die Präparate 1 bis 3 wurden freundlichst von der Rystan Corporation zur Verfügung gestellt.

wurde die ursprünglich 0,2%ige Lösung in einem Vakuumexsikkator über wasserfreier Phosphorsäure eingedampft (CD_3).

4. Zur Erzielung vergleichbarer Werte diente eine Probe chemisch reinen Chlorophylls, aus etwa 3 Teilen Chlorophyll a und einem Teil Chlorophyll b bestehend (C_4)**. Die Reinheit dieses Präparats wurde spektroskopisch und mittels Phasenmessungen geprüft.

Die Spektroskopie war die Hauptmethode bei der Untersuchung des Chlorophylls und seiner Derivate. Allerdings wurden die meisten dieser Messungen im sichtbaren Bereich durchgeführt⁷. Bezüglich des Verhaltens im ultravioletten Licht stimmen die meisten Autoren (*Fischer* und *Stern*, *Rothemund*) überein, daß Chlorophyll drei getrennte Absorptionsbanden im Kurzwellenbereich aufweist. Es schien von Interesse, die wasserlöslichen Chlorophyllderivate daraufhin zu untersuchen und den Einfluß der Reinigung auf die optische Wirksamkeit zu messen. Endlich wurden Versuche durchgeführt, um den Einfluß von Bestrahlung auf das optische Absorptionsvermögen der untersuchten Stoffe zu prüfen. Unsere ultraspектrophotometrischen Arbeiten wurden mit einem photoelektrischen Quarzspektrophotometer *DU Beckmann* über einen Bereich von 4200 bis 2200 Å in Stufen von 10 Å gemacht; Quarzzellen von 0,5 und 1,0 cm wurden verwendet, CD-Konzentrationen von 0,004% bis 0,024% untersucht. Die Extinktionskoeffizienten wurden in üblicher Weise berechnet. In einer ersten Versuchsreihe wurde sichergestellt, daß rekristallisiertes CD den Gesetzen von *Lambert* und *Beer* entspricht; dazu wurden Zellen von 0,5 und 1,0 cm und Lösungen von 0,005% und 0,01% verwendet. Die Übereinstimmung der *E*-Kurven war zufriedenstellend.

Ein Vergleich der optischen Absorption von CD_1 und CD_2 ist in Abb. 1 gezeigt. Man sieht, daß beide Kurven sehr ähnlich geformt sind und ihre Maxima zwischen 4000 und 3900 Å haben. Die absolute Höhe wurde nicht bestimmt, aber nach *Albers* und *Knorr* beeinflussen verschiedene Herstellungsarten die Höhe der optischen Maxima, ohne ihre Lage zu verschieben. Andererseits scheinen zwei kleine Absorptionsmaxima bei 3300 und 3000 Å bei der Reinigung verschwunden zu sein. Zur Prüfung, inwieweit die Chloresiumpräparate spektrophotometrisch mit Chlorophyll übereinstimmen, wurden 0,01%ige Lösungen des letzteren in Äthylalkohol, Äther und Benzol gemacht. Im Bereiche der Wellenlängen von 380 bis 250 $m\mu$ zeigt die optische Absorptionskurve einer Äther-Chlorophylllösung eine ähnliche Form wie Chloresium, obwohl die absoluten Werte etwas höher sind (Abb. 1).

Bestrahlung mit der Quarzlampe (Hanovia), 220 V Gleichstrom, wurde bei beiden Proben CD_1 und CD_2 bei verschiedenen Konzentrationen

** Für dieses Präparat und die dazugehörige Information sind wir der Sandoz Chemical Company und Mr. C. H. Paul zu Dank verbunden.

vorgenommen. Die bestrahlten Proben befanden sich — mit einer einzigen Ausnahme — in 40 cm Entfernung von der Lichtquelle, was Kühlung überflüssig machte. Die Bestrahlung wurde durch 8 Stdn. vorgenommen. Die Proben befanden sich in Quarzreagenzgläsern, die Vergleichsversuche in Pyrexglasgefäßen ähnlichen Durchmessers. Es wurden endlich auch

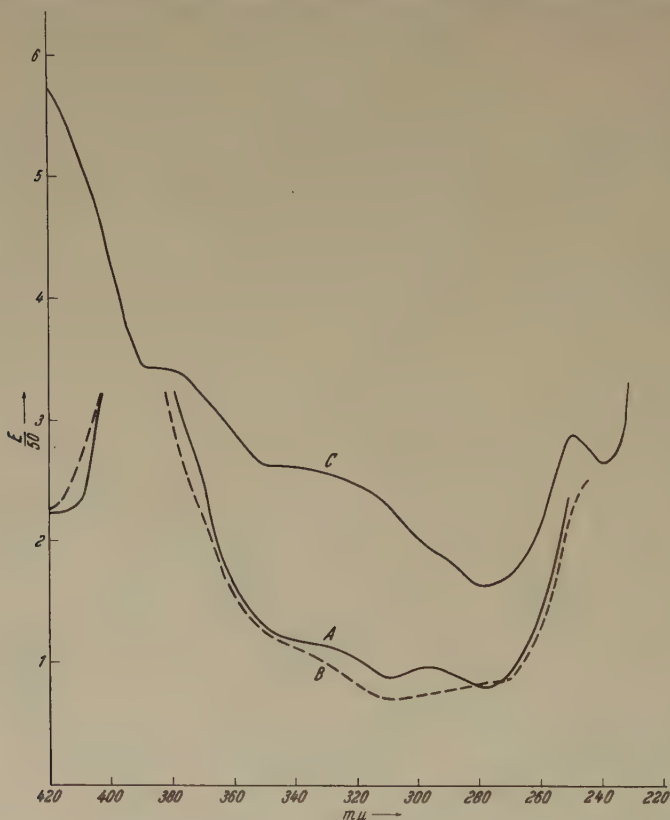


Abb. 1. Extinktionskurven von Chloresium vor und nach Reinigung.
 0,02% Chloresium.
 A Original.
 B „Rekristallisiert“.
 0,02% Chlorophyll.
 C Chlorophyll in Äther.

Proben in offenen Bechergläsern mit einer Flüssigkeitsschicht von 1 cm Dicke direkt unter dem Quarzbrenner bestrahlt. Abb. 2 gibt alle Ergebnisse der Spektrophotometrie von CD_1 bei einer Konzentration von 0,02% wieder. Sie zeigt, daß weder die Bestrahlung mit sichtbarem (Pyrex), noch mit sichtbarem und Kurzwellenlicht (Quarz) merkliche Änderungen der optischen Absorption von CD_1 verursacht.

Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Nach der ersten wird das Versagen der Einwirkung von Kurzwellenlicht durch Mangel einer spezifischen Absorptionsbande in diesem Bereich verursacht. Die zweite würde eine Schirmwirkung des Chlorophyllderivats selbst voraussetzen, wodurch das kurzwellige Licht am Eindringen in die Flüssigkeitsschicht

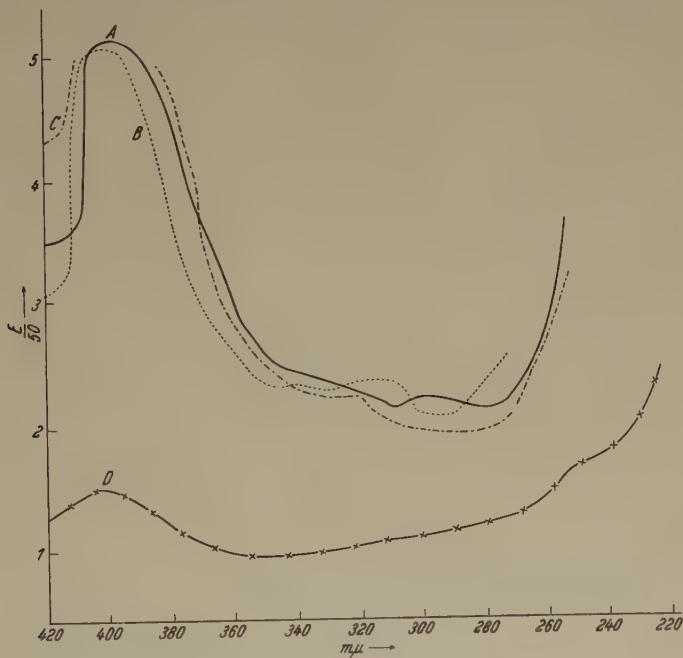


Abb. 2. Extinktionskurven von Chloresium vor und nach Bestrahlung.

A 0,02% Chloresium.

B 0,02% Chloresium in Quarz bestrahlt.

C 0,02% Chloresium in Pyrexglas bestrahlt.

D Bei 0,005% Konzentration bestrahlt und dann auf 0,02% eingengt.

verhindert wird. Diese zweite Annahme kann experimentell geprüft werden. Eine 0,02%ige CD_1 -Lösung wurde auf 0,004% verdünnt, wie vorher bestrahlt und in einem Vakuumexsikkator über wasserfreier Phosphorsäure auf die ursprüngliche Konzentration gebracht. Eine solche Lösung ist entschieden gelber und heller als die unbestrahlte Probe gleicher Konzentration. Die Kurve D der Abb. 2 zeigt das optische Verhalten einer solchen Lösung im Kurzwellenbereich. Obwohl das Maximum bei etwa 4000 Å und der allgemeine Verlauf der ganzen Kurve erhalten blieb, ist die Intensität der Absorptionsbande nur etwa ein Fünftel der ursprünglichen, also sehr stark herabgesetzt. Um zu prüfen, ob dies

auf das Chlorophyllderivat selbst oder auf irgendein Wachs oder eine harzähnliche Verunreinigung zurückgeführt werden muß, wurden die gleichen Versuche mit „rekristallisiertem“ Chloresium gemacht. Alle diese Versuche wurden mit 0,004%igen Lösungen wiederholt. Abb. 3 gibt eine Übersicht der Ergebnisse. Die optischen Absorptionskurven der unbestrahlten und der in Pyrexglas bestrahlten Probe waren praktisch gleich (Kurven A und B). Andererseits zeigt das im Quarzglas bestrahlte Produkt eine Absorptionskurve, die entschieden niedriger liegt, obwohl

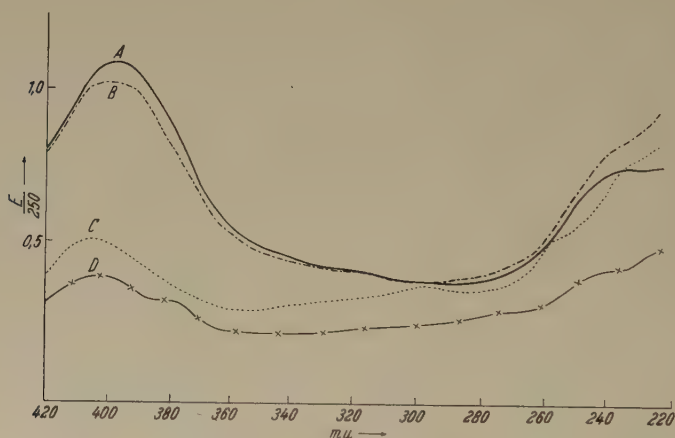


Abb. 3. Extinktionskurven von „rekristallisiertem“ Chloresium vor und nach Bestrahlung.

A 0,004% „rekristallisiertes“ Chloresium.

B 0,004% „rekristallisiertes“ Chloresium, 8 Stunden in Pyrexglas bestrahlt.

C 0,004% „rekristallisiertes“ Chloresium, 8 Stunden in Quarzglas bestrahlt.

D 0,004% „rekristallisiertes“ Chloresium mit etwa doppelter Intensität bestrahlt.

die Form der Kurve zu einem gewissen Grad erhalten scheint (Kurve C). Mit noch intensiverer Bestrahlung kann ein noch deutlicherer Effekt erzielt werden (Kurve D). Nach neueren Arbeiten über Lichtbleichung reinen Chlorophylls (*Mc Brady* und *Livingston*) schien es interessant einige unserer Kurzwellenbestrahlungsversuche mit reinem Chlorophyll zu wiederholen. Entgegen den Beobachtungen von *Mc Brady* und *Livingston* wurde vollkommene Bleichung auch in Gegenwart von O_2 erzielt. Ähnlich wie bei CD_2 erstreckten sich die Änderungen auch in den Kurzwellenbereich des Spektrums. Das gebleichte reine Chlorophyll hat den größten Teil seiner ursprünglichen Absorptionswirkung verloren (Abb. 4).

Es scheint deshalb, daß entgegen der vorherrschenden Auffassung⁹ Kurzwellenlicht nicht nur die CD im sichtbaren Bereich (Farbänderung), sondern auch das optische Absorptionsvermögen im Kurzwellenbereich merklich beeinflußt, vorausgesetzt, daß die Schirmwirkung konzentrierterer Lösungen ausgeschaltet wird. Dieses letztere Verhalten ähnelt sehr

jenem anderer Biokolloide, z. B. der Proteine (*Spiegel-Adolf*¹¹). Andererseits wurde Chlorophyll kürzlich von *Roffo* als Mittel zur Filtration langer ultravioletter Strahlen für die Prophylaxe von Hautkrebs vorgeschlagen. Im Lichte dieser Ergebnisse müßte die Konzentration des angewendeten Chlorophylls beachtet werden.

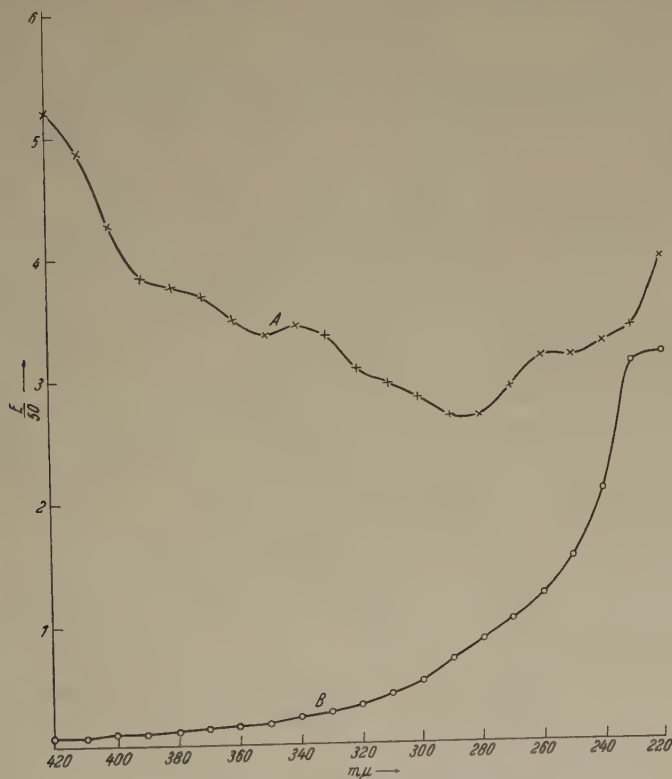


Abb. 4. 0,01% Chlorophyll in Äthylalkohol.

A Nicht bestrahlt.

B Bei 0,004% Konzentration bestrahlt.

Eine Reihe anderer physikochemischer und biophysikalischer Wege zur Charakterisierung der CD-Produkte wurde beschritten. Da einige der Ergebnisse negativ waren, sollen sie hier kurz besprochen werden.

Röntgeninterferenz. Von allen drei Präparaten wurden Röntgenbeugungsaufnahmen gemacht. Der Apparat und die Technik sind schon beschrieben worden^{11, 12}. Belichtungszeiten von 4 Stdn. wurden angewendet. CD₁ und CD₂ gaben nach 2 Stdn. wie erwartet ein Beugungsbild, das praktisch gleich dem des Kochsalzes war. Trotzdem waren einige schwache diffuse Ringe mit größeren Abständen als jenen des Kochsalzes

anscheinend vorhanden. Um ein klares Bild zu erhalten, wurde von einer Probe CD_3 eine Aufnahme über 4 Stdn. gemacht. Außer einer Anzahl sehr schwacher Linien, die als NaCl-Beugungslinien identifizierbar sind, können deutlich zwei diffuse Ringe mit den Abständen 4,12 und 10,5 Å gesehen werden. Obwohl mikroskopisch keine Kristalle sichtbar waren, scheint das Röntgenbild irgendeine Art struktureller Anordnung anzudeuten¹².

Elektrophorese. Bei einer ersten Versuchsreihe wurde die Wanderung von CD im elektrischen Strom untersucht. Dazu wurde der Apparat von *Landsteiner-Pauli*⁵ angewendet. Er besteht hauptsächlich aus einem U-förmigen Rohr, dessen unterer Teil, der die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, mit Schliffhähnen abgesperrt werden kann. Der obere Teil des Apparates ist so konstruiert, daß die Platinelektroden nicht direkt in den oberen Teil des U-förmigen Gefäßes tauchen, der mit einer KCl-Lösung von etwa der gleichen Leitfähigkeit wie die untersuchte Flüssigkeit gefüllt ist. Wie aus der Konstitution des CD als komplexes Na-Salz zu erwarten war, wandert der gefärbte Komplex zum positiven Pol. Bei einem Gefälle von 93/75 Volt pro cm erreicht die Wanderungsgeschwindigkeit $3,3 \times 10^{-5}$ cm/Sek. (vgl. *Adolf*¹). Ein Vorversuch wurde gemacht, um sicherzustellen, ob eine Fraktionierung von CD durch Elektrophorese Aussichten bietet. Dazu wurde die folgende Methode angewendet, die die besprochene Apparatur von *Landsteiner-Pauli* und ein elektrisches Kolorimeter von *Klett-Summerson* benützt. Die Elektrophorese wurde in üblicher Weise durchgeführt, bis die scharfe Grenzschicht eine gewisse Marke über dem Schliffhahn erreichte, dann wurden die Schliffhähne geschlossen, die gefärbte Schicht sorgfältig mit einer Kapillarpipette abgenommen und das Volumen vom Schliffhahn bis zur Marke (v) wie auch das Volumen zwischen den Schliffhähnen (V) durch Füllung mit Quecksilber genau gemessen. Kolorimetrische Messungen wurden unter Verwendung eines passenden Filters mit der ursprünglichen Lösung (A) von CD, der Lösung nach der Elektrophorese (B) und der elektrophoretisch transportierten Lösung (C) vorgenommen. Die Menge gewanderter Chlorophyllderivate (Cv) wird von der ursprünglichen Lösung AV abgezogen. Der Unterschied wird verglichen mit der Lösung BV , die zwischen den Schliffhähnen geblieben ist und mit einer Menge überstehender KCl-Lösung verdünnt wurde, die den elektrophoretisch entfernten Chlorophyllderivaten entspricht. In einem Versuch dieser Art stimmten die Ergebnisse bis auf 5% überein. Dementsprechend scheint eine elektrophoretische Fraktionierung von Chlorophyllderivaten sehr unwahrscheinlich und praktisch nicht anwendbar.

Sauerstoffmetabolismus. Nach den Arbeiten *Bürgli*s schien es interessant zu prüfen, ob Chlorophyllderivate den Sauerstoffmetabolismus beein-

flussen können. Die Sauerstoffaufnahme von Hefezellen, Rattenleber, gestreiftem Muskel (Diaphragma) und Hirngewebe wurde nach der Technik von Warburg geprüft*. In keiner der vorerwähnten Zellen und Gewebe konnte selbst bei Ausdehnung der Versuchszeit auf 5 Stdn. ein Anzeichen dafür gefunden werden, daß Chloresium in Konzentrationen von 0,2 und 1,0% irgendeinen Einfluß auf die Sauerstoffaufnahme hat.

Zusammenfassung.

Ultraspektrophotometrische Untersuchungen von wasserlöslichen Chlorophyllderivaten (CD) wurden vor und nach Bestrahlung mit kurzwelligem Licht vorgenommen. Die Wirkung hängt von der Konzentration der CD und von der Intensität der Bestrahlung ab. Kontrollversuche wurden mit reinem Chlorophyll durchgeführt. Röntgenbeugungsbilder der CD zeigten zwei diffuse Ringe mit Abständen entsprechend 4,12 und 10,5 Å. Elektrophoretische Messungen zeigten, daß CD mit einer Geschwindigkeit von $2,7 \times 10^{-5}$ cm/Sek. und Volt wandern. Kombinierte elektrophoretische und kolorimetrische Messungen geben praktisch keinen Hinweis auf eine Fraktionierung durch den elektrischen Strom. Nach Versuchen mit der Technik von Warburg beeinflussen CDs den Sauerstoffmetabolismus verschiedener tierischer und pflanzlicher Gewebe nicht**.

Literaturhinweise.

- ¹ M. Adolf, Kolloidchem. Beih. **19**, 363 (1924).
- ² V. M. Albers und H. V. Knorr, Science (New York) **85**, 51 (1937).
- ³ E. Bürgi, Das Chlorophyll als Pharmakon. Leipzig: G. Thieme. 1932.
- ⁴ H. Fischer und A. Stern: Die Chemie des Pyrrols, II. Ann. Arbor. Mich. Edwards Bros. 1943.
- ⁵ K. Landsteiner und W. Pauli, Proc. Congress Int. Med. Vienna. 1908.
- ⁶ J. J. McBrady und R. Livingston, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 662 (1948).
- ⁷ E. Rabinowitch, Rev. mod. Physics **16**, 226 (1944).
- ⁸ A. E. Roffo jr., Bol. Inst. Med. exp. Estud. Tratamiento Cancer **21**, 589 (1944).
- ⁹ P. Rothemund, Chlorophyll. Med. Physics. e. O. Glasser Year Book Publ., S. 154. Chicago, Ill. 1944.
- ¹⁰ L. W. Smith, Amer. J. med. Sci. **207**, 647 (1944).
- ¹¹ M. Spiegel-Adolf, Biochemic. J. **28**, 372 (1934).
- ¹² M. Spiegel-Adolf und G. C. Henny, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2178 (1939).
- ¹³ M. Spiegel-Adolf und G. C. Henny, X-Ray Diffraction Studies in Biology and Medicine. New York: Grune and Stratton. 1947.

* Diese Messungen wurden von Herrn Gene Blumfield durchgeführt.

** Ermöglicht durch eine Spende der Rystan Corporation.

Eine neue Verwendung des Elektronenmikroskops in der analytischen Chemie.

Von

R. Strebinger und E. Orth.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Mit der Entdeckung der Elektronenstrahlen und ihrer Verwendung in der Elektronenmikroskopie zur Erreichung bisher nicht gekannter Auflösungen wurden auf den verschiedenartigsten Forschungsgebieten in den letzten Jahren sehr bedeutende Erfolge erzielt. Es hat das Elektronenmikroskop die Grenzen des Erforschbaren in vielen Gebieten weit hinausgeschoben, neue Perspektiven eröffnet und zu wichtigen Erkenntnissen geführt. Wenn sich hier auch noch vieles in den Anfangsstadien befindet, so kann doch festgestellt werden, daß zuerst die beschreibende Naturwissenschaft Nutzen aus der neuen Erfindung gezogen hat. Morphologische Feinheiten sind der Beobachtung zugänglich gemacht worden, an deren Erforschung man vor kurzem noch nicht einmal denken hätte dürfen. Zoologie, Medizin, Botanik, Mikrobiologie, sie alle haben verschiedentlich mit Hilfe des Elektronenmikroskops Neues finden können und auch zu der begründeten Hoffnung Anlaß gegeben, daß dieses Instrument noch zu vielen Erfolgen führen wird.

Aber nicht nur die rein beschreibenden Disziplinen verdanken dem Elektronenmikroskop Neues. Die „Welt der vernachlässigten Dimensionen“, das wissenschaftlich wie auch praktisch so bedeutsame Gebiet der Kolloide, bietet ein reiches Betätigungsfeld für Forscher, die dieses Hilfsmittel verwenden können. Waren auch kolloide Teilchen im Ultramikroskop sichtbar zu machen, so ist es doch klar, daß an den beobachtbaren Beugungsbildern Details, wenn überhaupt, so nur in ausgesprochen unzureichendem Umfange beobachtet werden konnten. Hier schafft das Elektronenmikroskop wirklich äußerst erfolgversprechende Aussichten.

Man wird Kristallformen schon in ihren primitivsten ersten Anfängen erkennen und beobachten, sowie Zusammenhänge zwischen wichtigen Eigenschaften und Kristallisationsgrad verfolgen können.

Von ganz hervorragender Wichtigkeit dürfte das Elektronenmikroskop auch für das Gebiet der Biochemie werden. Die Prozesse aus dem Gebiet der mikroheterogenen Katalyse, die nirgends wie hier, auch nicht in annähernd ähnlichem Maße durch Strukturfeinheiten des Reaktionsmediums gelenkt und geregelt werden können, lassen die Berechtigung dieser Auffassung klar erkennen. Viele Substrate wie auch Reagenzien bei biologischen Umsetzungen (Proteine, Wirkstoffe) reichen infolge ihrer Molekulargrößen bereits in die Dimensionen von Kolloiden. Man kann sie schwer zur Ausbildung makroskopisch und auch mikroskopisch sichtbarer Kristalle bringen und ist so sicher in vielen Fällen daran interessiert, auch kleinste Kristallisationsanfänge und Keime feststellen zu können. Vielleicht wird sich hier auch die Möglichkeit bieten, durch feinere Strukturbeobachtungen genauere Kenntnis der Umstände zu erlangen, die die biokatalytische Tätigkeit charakterisieren.

Auf dem Gebiete der Virusforschung hat das Elektronenmikroskop bereits zu sichtbaren Resultaten geführt.

Aber auch in der anorganischen Chemie sind bereits Erfolge der neuen Untersuchungsmethodik zu verzeichnen. So haben kolloide Präparate von Metallen vielfach deren Kristallform erkennen lassen.

Es schien nun der Gedanke naheliegend, zu untersuchen, ob sich das Elektronenmikroskop nicht auch dem analytisch arbeitenden Chemiker nützlich erweisen könnte und den Kreis seiner Nachweis- bzw. Bestimmungsmöglichkeiten zu erweitern vermöchte. In erster Linie muß hier wohl daran gedacht werden, den zu bestimmenden Bestandteil in charakteristischer Kristallform in Erscheinung treten zu lassen, wie dies in der Mikroanalyse schon vielfach gehandhabt wird. Aus Zweckmäßigkeitsgründen ist wohl das Sublimationsverfahren dazu berufen, die Herstellung von gut beobachtbaren Präparaten zu ermöglichen.

Ausgegangen wurde von der Überlegung, daß mit Hilfe des Elektronenmikroskops Abbildungen mit geringsten Mengen eines Präparats erhalten werden und diese Abbildungen für dasselbe Präparat stets die gleichen Grundzüge zeigen. An Hand einer solchen Aufnahme oder auch durch bloßes Betrachten auf dem Leuchtschirm müßte man demnach einen Stoff identifizieren können, vorausgesetzt natürlich, daß dessen Aussehen unter dem Elektronenmikroskop schon bekannt ist.

Dieser Vorgang stellt seinem Wesen nach nichts Neues dar. So wird z. B. in der analytischen Chemie zum Nachweis des Magnesiums die Fällung MgNH_4PO_4 stets im Mikroskop betrachtet. Eine eigene Methodik der Mikroanalyse, die Mikrokristallfällung, ist zum sichersten Nachweisverfahren im Rüstzeug des Analytikers geworden, wobei die

Art, auf welche man die Kristallindividuen erhält, ob durch Fällung oder Sublimation, keine wesentliche Rolle spielt, wenn auch zuweilen die durch Sublimation erhaltenen Kristalle ausgeprägter sind. Im Elektronenmikroskop gelang es uns bisher nur, sublimierte Präparate zu beobachten (in wenigen Fällen Kristallbildungen aus Lösungen), während Kristallfällungen, hervorgerufen durch ein Reagens, bisher mißlingen.

Praktisch spricht man nur dann von der Sublimierbarkeit eines Stoffes, wenn unterhalb seines Schmelzpunktes in absehbarer Zeit die Verflüchtigung wahrnehmbarer Mengen erfolgt. Bei der Makrosublimation werden darunter wägbare, bei der Mikrosublimation mikroskopisch sichtbare Mengen verstanden.

Die Mikrosublimation, deren Begründer *A. Helwig*¹ war, läßt sich mit den einfachsten Mitteln durchführen. Die Substanz wird auf einer Unterlage erhitzt und das Sublimat auf einer Glasplatte, einem Objektträger oder Deckglas, aufgefangen. Die zahlreichen, in der Literatur beschriebenen einfachen Durchführungsverfahren weisen nur geringfügige und meist unwesentliche Unterschiede auf.

Da der Zweck des Sublimierens im wesentlichen in der Reinigung eines Rohproduktes besteht und da für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen nur äußerst geringe Mengen verwendet werden, bewährte sich folgende Methode der Sublimation:

In einem unten zugeschmolzenen, 15 mm langen Röhren, dessen lichte Weite 5 mm beträgt, wird eine ganz geringe Menge der zu sublimierenden Substanz gegeben. Das Röhrchen wird in eine Haltevorrichtung gehängt, ein kleiner Kamin mit vier kleinen seitlichen Öffnungen aufgesetzt und mittels des für diese Zwecke besonders gut geeigneten *Strebinger-Brenners*² erhitzt. Die Vorteile dieses Brenners liegen darin, daß man in einem Arbeitsgang und mit demselben Röhrchen mühelos und in kürzester Zeit eine zweimalige Sublimation durchführen kann. Dadurch erhält man nicht nur wesentlich reinere Sublimate, was für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von besonderer Wichtigkeit ist, sondern man spart auch an Untersuchungssubstanz.

Der Vorgang der Sublimation spielt sich folgendermaßen ab: Das mittlere Flämmchen des Brenners erhitzt die Substanz am Boden des Röhrchens und veranlaßt die sublimierbaren Anteile zur Sublimation. In der oberen Hälfte des Röhrchens schlägt sich, weil dieses durch die außerordentlich kleine Flamme kaum oder gar nicht erwärmt wird, das sublimierte Produkt zum Teil noch sehr unrein nieder. Nun wird der Hahn des Brenners umgelegt, wobei das mittlere Flämmchen erlischt und nur noch ein Kranz kleiner seitlicher Flämmchen brennt. Diese bringen unter Zuhilfenahme des kleinen Kaminaufsatzes, um eine zu starke Ausstrahlung der Wärme nach den Seiten hin zu verhindern, die Substanz zum abermaligen Sublimieren. Auf einer

¹ Z. analyt. Chem. **3**, 43 (1864).

² D. R. G. M. 1525152; Z. analyt. Chem. **126**, 133 (1943); Praktikum für quantitative Analyse, 4. Aufl. 1943.

mit einer Pinzette über das Röhrchen gehaltenen Blende, die mit einem Zaponlackfilm überzogen ist, wird in wenigen Sekunden genügend Substanz zur elektronenmikroskopischen Betrachtung vorhanden sein.

Mit dieser Vorrichtung wurde zwecks Orientierung über die Kristallform der arsenigen Säure in der ersten Versuchsreihe eine unwägbare Menge derselben sublimiert und die Abb. 1 erhalten.

Es war naheliegend, die erhaltenen Arseniksäurekristalle auch röntgenographisch zu untersuchen. Doch ergaben diesbezügliche Versuche,

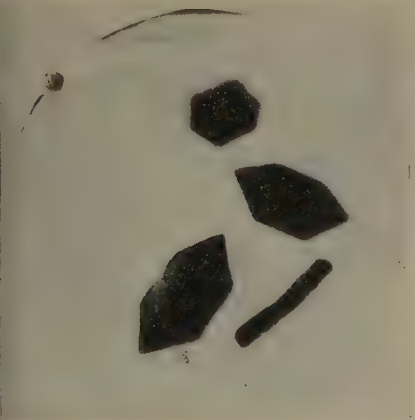


Abb. 1 (Vergr. 1:40 000).

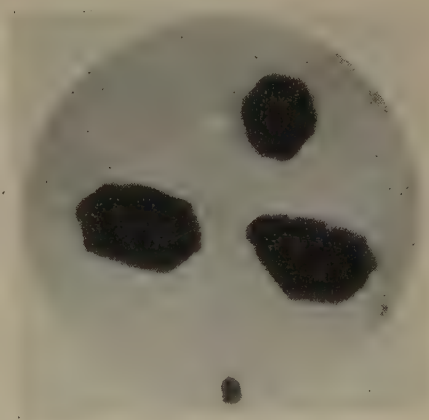


Abb. 2 (Vergr. 1:40 000).

die von einem von uns durchgeführt wurden, bisher keine für uns auswertbaren Ergebnisse³.

Die folgende Versuchsreihe sollte über die geringste, für den elektronenmikroskopischen Nachweis erforderliche Menge Aufschluß geben. Es wurden daher eine Reihe Lösungen von verschiedener Konzentration bereitet und mit Hilfe einer Platinöse ein kleiner Tropfen arseniger Säure auf die Blenden aufgetragen und eintrocknen gelassen. Ohne viel Mühe wurde noch bei einer Konzentration der Lösung von $3 \cdot 10^{-9}$ mg As/ccm die Abb. 2 erhalten.

Es ist in beiden Fällen nicht nur die Kristallform die gleiche, sondern auch die Menge, die notwendig ist, um Arsen durch Abbildung nachzuweisen, erreichte ein bisher nicht gekanntes Minimum. Mikroanalytisch konnten nach *Billeter* und *Marfurt*⁴ auf beschwerlichem und langwierigem Wege $2,5 \cdot 10^{-7}$ mg Arsen nachgewiesen werden. Geringere

³ Die Untersuchungen wurden im Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien im Verein mit Frau Dr. *L. Castellitz* durchgeführt, der für ihre Mühe auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.

⁴ *Helv. chim. Acta* **6**, 771 (1923).

Mengen lassen sich, so weit bis jetzt bekannt ist, nur mit dem Spektralapparat nachweisen. Daß jedoch auch die Leistungsfähigkeit des Elektronenmikroskops nicht oder nur wenig hinter diesem Apparat zurücksteht, bestätigte folgender Versuch einer weiteren Versuchsreihe:

Einer Maus, deren Gewicht ungefähr 15 g betrug, wurden in die Bauchhöhle 0,1 mg arsenige Säure injiziert. Nach 12 Stdn. wurde ein stecknadelkopfgroßes Stückchen der Lungenspitze sublimiert (die Maus war inzwischen verendet) und beim Betrachten des Sublimats unter

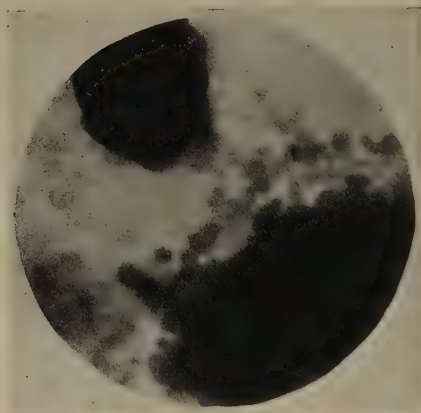


Abb. 3 (Vergr. 1: 40 000).

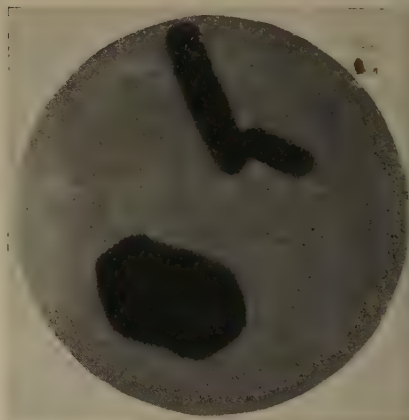


Abb. 4 (Vergr. 1: 40 000).

dem Elektronenmikroskop die Abb. 3 erhalten. Dieses Präparat ist noch reichlich verunreinigt, da nur eine einmalige Sublimation durchgeführt wurde wegen der Befürchtung, doch zuviel Substanz zu verlieren. Ohne jede Schwierigkeit ist jedoch auch hier ein Teil eines Kristalls erkennbar. Bei der folgenden Abb. 4 wurde nach der vorher beschriebenen Weise vorgegangen und eine zweimalige Sublimation, vereinigt in einem Arbeitsgang, durchgeführt. Wieder tritt die gleiche Kristallform in Erscheinung wie bei der Sublimation reiner arseniger Säure. Es kann daher kaum einem Zweifel unterliegen, daß Mengen wie $3 \cdot 10^{-9}$ mg Arsen, wobei in letzterem Versuch dahingestellt bleiben muß, ob sich die arsenige Säure auch gleichmäßig im Körper der Maus verteilt hat, elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden können.

Wegen der verhältnismäßig großen Leichtigkeit, mit der sowohl im Falle der Lösung als auch in dem der Maus die arsenige Säure durch ihre charakteristische Kristallform erkannt werden konnte, lag die Vermutung nahe, daß die unterste Grenze der Nachweisbarkeit, sofern von einer solchen überhaupt gesprochen werden kann, auch mit dem

Elektronenmikroskop noch lange nicht erreicht ist. Der folgende Versuch sollte diese Vermutung bestätigen.

Es wurden 3 Haare der mit Arsen vergifteten Maus ausgezupft und sublimiert. Das Sublimat wurde, wie oben beschrieben, auf einer Blende aufgefangen und elektronenmikroskopisch untersucht. Ein Teil der Blenden war, bis auf wenige undefinierbare Teilchen, leer. Auf einigen Blenden war jedoch wieder die gleiche Kristallform erkennbar. Wenn man nun das Gewicht dieser 3 Härchen, deren Länge etwa 4 bis 6 mm betrug, mit 0,006 mg annimmt, dann ist es hier gelungen, eine Menge von $2 \cdot 10^{-10}$ mg Arsen nachzuweisen. Dieser Wert wurde errechnet auf Grund der Annahme, daß sich die arsenige Säure gleichmäßig im Körper der Maus (einschließlich der Haare) verteilt hat. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß in den Haaren, vor allem aber in den Haarspitzen, ebensoviel arsenige Säure sein sollte wie im Blutkreislauf.

Um möglichst jeden Irrtum auszuschließen, wurde mit einer größeren Anzahl Haare einer nicht mit arseniger Säure behandelten Maus ein Blindversuch durchgeführt. Die Haare wurden sublimiert und trotz der elektronenmikroskopischen Untersuchung vieler Blenden keine Kristalle beobachtet.

Die analytische Chemie hat demnach im Elektronenmikroskop ein neues Hilfsmittel erhalten, um geringere Substanzmengen als mit den bisherigen Mikromethoden sicher identifizieren zu können und gleichzeitig durch Herstellung eines Photos einen dauernden Beweis für den positiven Ausfall der Nachweismethode erbringen zu können.

In Zukunft muß jedoch sowohl das Problem der Herstellung dünnster Objektschichten (Versuche liegen bereits vor) gelöst werden, als auch die Entwicklung im Mikroskop dahingehen, durch Anwendung immer höherer Beschleunigungsspannungen der Elektronen günstigere Durchstrahlungsbedingungen zu erreichen.

Die Verwendung des Elektronenmikroskops in der analytischen Chemie aber wird aller Voraussicht nach im wesentlichen darin bestehen, geringste Substanzmengen auf Grund ihrer Kristallform zu erkennen bzw. zu bestimmen, welche Größenordnungen den Kristallen zukommen.

Zur Systematik der Chemie der Textilveredelung¹.

Von

E. I. Valko, Mountain Lakes, New Jersey, USA.

(Eingelangt am 8. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Mit der fortschreitenden Erkenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der Veredelung von Textilmaterialien wird das Bedürfnis nach einer neuen Systematik immer mehr fühlbar. Die Systematik, die bisher in den Lehrbüchern und Monographien benützt wurde, beruhte in erster Linie auf der Natur der Faser (tierische, pflanzliche und synthetische Faser mit entsprechender Untergruppierung), in zweiter Linie auf dem Zweck des Prozesses (Wasserabstoßung, Knitterfestigkeit usw.). Dies mag vom rein praktischen Standpunkte aus manche Vorteile haben, vom wissenschaftlichen Standpunkte aus erweist es sich unbefriedigend. Es genügt darauf hinzuweisen, daß, wenn man z. B. die kolloidchemischen Grundlagen der Textilveredelung behandelt, die bisher gebräuchliche Klassifizierung zu zahlreichen Wiederholungen führt und keine Einheitlichkeit zuläßt. In den nachfolgenden Zeilen wird versuchsweise der Umriß einer Systematik vorgeschlagen, die diese Nachteile vermeidet.

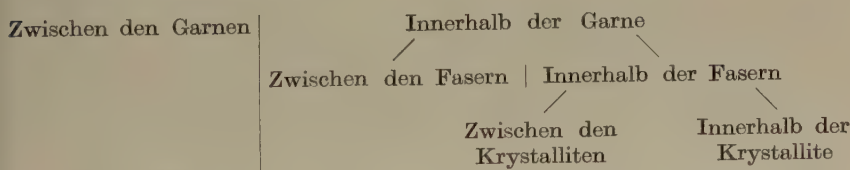
Die chemischen Veredelungsprozesse, gleichgültig, ob sie eine Verbesserung der mechanischen und der optischen Eigenschaften, oder der Widerstandsfähigkeit der Textilien gegen atmosphärische Einflüsse oder Kleinlebewesen bezwecken, bestehen darin, daß man den Textilmaterialien entweder *neue Substanzen hinzufügt* (wie z. B. beim Färben oder Wasserdichtmachen) oder den Textilmaterialien *Substanzen entzieht* (Waschen, Bleichen) oder schließlich die Textilmaterialien selbst *verändert* (Mercerisieren der Baumwolle, Unshrumpfbarmachen der Wolle).

Die zwei von unserem Standpunkte aus wichtigsten Klassifizierungsmerkmale der Prozesse ergeben sich nun durch Beantwortung der Fragen, erstens, wo, das heißt *auf welcher Stufe der Textilstruktur* die Vorgänge stattfinden: ob *innerhalb* der Einzelfasern, an der *Oberfläche* der Einzel-

¹ Nach einem Vortrag, gehalten an der Tagung der American Chemical Society in San Francisco am 29. März 1949.

fasern und *zwischen* den *Einzelfasern* innerhalb der Garne, oder zwischen den Garnen; zweitens, welche Art von chemischen Kräften dabei wirksam ist. Wir schlagen vor, in erster Linie die topologischen, in zweiter Linie die energetischen Merkmale der Vorgänge zu ihrer Klassifizierung zu benützen.

Besonders wichtig erscheint die Unterscheidung zwischen solchen Vorgängen, die sich innerhalb der Einzelfasern und solchen, die sich zwischen den Einzelfasern abspielen. Bekanntlich ist das Innere der üblichen Fasern nur dem Wasser und den wäßrigen Lösungen zugänglich. Die mikroskopische Oberfläche der Fasern beträgt größenordnungsgemäß 1000 qcm/g. Demgegenüber beträgt die submikroskopische oder „innere“ Oberfläche der Fasern, die in der trockenen Faser latent ist und nur durch Quellung zugänglich wird, größenordnungsgemäß 2000000 qcm/g. Bei gewissen Veredlungsvorgängen wird jedoch nicht nur diese innere Oberfläche, sondern die gesamte Masse der Fasersubstanz erfaßt, wenn nämlich die Quellungsmittel nicht nur zwischen die Kristallite in die amorphen Bezirke der Fasern, sondern auch in die kristallinisch organisierten Gebiete eindringen. Es ergibt sich die folgende Topologie der Veredlungsvorgänge:



Größenordnungsmäßig beträgt für typische Textilien der mittlere Abstand zwischen den Garnen 10 bis 100 μ und zwischen den Einzelfasern etwa 1 μ , während der mittlere Porendurchmesser der wasserquollenen Fasern auf 0,05 μ geschätzt wird. Daher können nur molekulare Lösungen oder Ionenlösungen in die Fasern eindringen. Zu diesen können auch mizellare Systeme vom Typus der Seifen und der Farbstoffe gerechnet werden, die zwar zu größeren Aggregaten zusammengeballt sind, aber im Gleichgewicht mit diesen genügend Einzelmoleküle und Ionen enthalten, um in die submikroskopischen Poren zu diffundieren. Flüssigkeiten, welche die Fasern benetzen, dringen leicht zwischen die Einzelfasern, falls ihre Viskosität nicht zu hoch ist. Im letzten Falle kann Druck (Quetschen) das Eindringen beschleunigen. Makromoleküle können auf diese Weise wohl zwischen die Fasern, jedoch nicht in die Einzelfasern gebracht werden, da sie im Verhältnis zu den submikroskopischen Poren zu groß sind. Ebenso wenig können Emulsionen und Suspensionen in die Einzelfasern eindringen. Sie müssen feinteilig sein, um zwischen die Fasern zu dringen.

Vom gebrauchstechnischen Standpunkte aus kann man nun fragen, welche topologische Klasse einem erstrebten Effekt am besten dienen würde und dann fragen, ob die tatsächlich ausgeführte Behandlung dieser Klasse entspricht. Die folgende Tabelle ist sehr unvollständig und soll dieses Problem nur an einigen Beispielen illustrieren.

Topologie der Veredelungsvorgänge.

Prozeß	Erfordert	Ausgeführt
Weichmachen.....	zwischen den Fasern	zwischen den Fasern, in den Fasern
Knitterfestmachen	in den Fasern	in den Fasern
Wasserdichtmachen	zwischen den Garnen	zwischen den Garnen
Wasserabweisendmachen	zwischen den Fasern	zwischen den Fasern, in den Fasern
Schiebefestmachen	zwischen den Garnen	in den Garnen
Schrumpfwiderstand (Wolle)	zwischen den Fasern	zwischen den Fasern
Färben, molekular	in den Fasern	in den Fasern
„ Pigment-	zwischen den Garnen	zwischen den Garnen

Die Angaben der Tabelle sollen kurz erklärt werden. Das Weichmachen der Textilgewebe wird durch Geschmeidigwerden der Garne bewirkt, das heißt durch *Herabsetzung* der *Reibung* zwischen den Einzel Fasern. Zu diesem Zweck muß ein Gleitmittel an die Oberfläche der Fasern, das heißt zwischen die Fasern gebracht werden. Wenn jedoch dieses Gleitmittel molekular im Wasser gelöst ist, läßt es sich nicht vermeiden, daß ein erheblicher Teil davon in die Einzelfasern diffundiert, obwohl es dort vermutlich unwirksam ist. Wasserunlösliche Weichmacher, die in Emulsion angewandt werden, bleiben zwischen den Fasern. Nichtsdestoweniger sind sie weniger wirksam als die molekular gelösten kationischen Weichmacher, offenbar deswegen, weil sie im Gegensatz zu den letzteren nicht orientiert adsorbiert werden. Im Gegensatz hierzu besteht das Schiebefestmachen in der *Erhöhung* der *Reibung* zwischen den Garnen. Wenn jedoch die dazu dienenden Mittel in wäßriger Lösung angewandt werden, wie gewisse Tallölabkömmlinge, dringt ein Teil davon in die Garne, sogar in die Fasern und geht dort vermutlich vom Standpunkte der erstrebten Wirksamkeit verloren.

Die übliche Methode des Knitterfestmachens besteht vermutlich in der Herabsetzung der plastischen, irreversiblen Dehnung der Einzelfasern. Zu diesem Zweck muß das Innere der Faser erfaßt werden. Nur solche Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die vor der Anwendung noch keine makromolekulare Dimension erreicht hatten, können knitterfest machen. Sonst rufen sie nur Steifheit der Gewebe hervor.

Molekular gelöste Farbstoffe, die an der inneren Oberfläche der Fasern monomolekular adsorbiert werden, würden an der mikroskopischen Oberfläche der Fasern keine tiefe Farbe erzeugen. Pigmentfarbstoffe hingegen, die eine Teilchengröße von 0,1 bis 1μ haben, rufen genügende Farbtiefe hervor, wenn sie an der Oberfläche der Garne in vielfacher Schicht sich befinden.

Der energetische Gesichtspunkt ergibt sich im Zusammenhang mit der Frage nach der Irreversibilität der Veredelungsvorgänge. Verbesserungen der Textilien sollten womöglich ebenso dauerhaft sein wie die Ware selbst. Die Änderung des Textilmaterials und die Einführung der neuen Substanzen in die Textilmaterialien sollen daher irreversibel sein. Um dies zu bewirken, werden drei verschiedene Prozeduren benützt, die in der folgenden Tabelle aufgezählt sind.

Fixierung des Veredelungsmittels:

1. Durch Wiederherstellen der Kohäsion des Faserstoffes.
Beispiele: Spinnfärben oder Spinnmattieren.
2. Durch Wiederherstellen der Kohäsion des Veredelungsmittels.
Beispiele: Niederschlagen;
Kuppeln;
Oxydieren;
Polymerisieren;
Polykondensieren;
Koagulieren.
3. Durch Adhäsion des Veredelungsmittels:
 - a) *van der Waalssche* Kräfte (Substantivität);
 - b) Hauptvalenzkräfte (chemische Reaktion zwischen Faser und Veredelungsmittel).

Die Irreversibilität kann darauf beruhen, daß entweder die Faser als kontinuierliche Phase das Veredelungsmittel, oder umgekehrt dieses als kontinuierliche Phase die Faser umschließt. Um diesen Zustand herzustellen, muß die Kohäsion des einen der beiden Komponenten zunächst vorübergehend aufgehoben und dann wiederhergestellt werden. Wird z. B. ein Pigment der Spinnmasse einer Kunstfaser (in Lösung oder Schmelze) beigemischt, so beruht die Dauerhaftigkeit der Färbung auf der vorübergehenden Aufhebung und Wiederherstellung der Kohäsion des Faserstoffes. Viel zahlreicher sind die Methoden, die auf der vorübergehenden Aufhebung der Kohäsion des Veredelungsmittels beruhen. Das einfachste Beispiel ist die Niederschlagung eines unlöslichen Körpers in der Faser durch doppelte Umsetzung bei nachfolgender Behandlung mit zwei Lösungen (BaCl_2 und Na_2SO_4 für Mattieren, Aluminiumacetat und Natriumstearat für Wasserabstoßen). Besonders die Färberei hat eine Fülle von Reaktionen für dieses Prinzip herangezogen. Die Oxydation der Leukoverbindungen, die Kupplung der Naphthole mit Diazoverbindungen, die Nachbehandlung der Farbstoffe mit komplexbildenden

Metallsalzen gehören in diese Gruppe. Modernere Beispiele dafür sind Polymerisation und Polykondensation. Diese beschränken sich nicht auf Ablagerung des Veredelungsmittels innerhalb der Fasern, sondern dienen auch für Ablagerung zwischen den Fasern. Ebenso wird die irreversible Koagulation, z. B. von Latex und von Emulsionspolymerisaten, zur Erzeugung von mehr oder weniger kontinuierlichen Filmen um die Fasern und die Garne benützt. In dieselbe Gruppe gehören die alten Methoden der Hitzedenaturierung von Eiweiß und des Verdunstens nichtwäßriger Lösungen, wie auch die moderne Methode der Plastisole. Plastisole sind streichbare Massen, bestehend aus der mechanischen Verteilung eines Kunststoffes in einem Weichmacher, die nach Aufbringen auf das Gewebe und Erwärmen in eine homogene, zähe Schicht übergehen.

Die dritte Methode der obigen Tabelle benützt die chemischen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Faserstoffes und des Veredelungsmittels. Entweder handelt es sich dabei um *van der Waalssche* Kräfte, die für die bevorzugte Adsorption verantwortlich sind (Substantivität der direkten Cellulosefarbstoffe, Anionenaustausch der sauren Farbstoffe, Kationenaustausch hochmolekularer Ammoniumsalze, die als Weichmacher für Viskoseseide dienen) oder um *Hauptvalenzkräfte*, die eine chemische Reaktion des Veredelungsmittels mit dem Faserstoff bewirken. Die letzte gewährt wohl die festeste Bindung. Die Möglichkeiten der chemischen Reaktion sind jedoch dadurch beschränkt, daß die Reaktionsfähigkeit der Fasermoleküle verhältnismäßig niedrig, ihre Empfindlichkeit gegenüber chemischem Abbau jedoch hoch ist. Die hervorragende Stellung des Formaldehyds in der Textilchemie ist durch den Umstand bedingt, daß er befähigt ist, mit der Faser Reaktionen einzugehen unter Bedingungen, die keinen Abbau der Makromoleküle hervorrufen.

In den Molekülen der Veredelungsmittel, die mit der Faser in chemische Reaktion treten, kann man gewöhnlich drei Gruppen unterscheiden: die wirksame Gruppe, die, an das Fasermolekül gekettet, den erstrebten Effekt bringt, die löslichmachende Gruppe und die verankernde oder reagierende Gruppe. Das Molekül des wasserabweisendmachenden Stearoyl-amido-methyl-pyridinium-chlorids z. B. enthält die wirksame Stearoylgruppe, welche den Randwinkel der Faser erhöht, die löslichmachende Pyridiniumgruppe und die verankernde Methylengruppe, welche durch Ätherbindung mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagiert.

Das gegenwärtig zur Verfügung stehende Beobachtungsmaterial erlaubt gewisse Veredelungsvorgänge noch nicht in topologischer und energetischer Hinsicht voll zu kennzeichnen. Mit der fortschreitenden Forschung wird sich jedoch der Rahmen der neueren Systematik immer mehr füllen.

Zusammenfassung.

Es wird eine topologische und energetische Systematik der Textilveredelungsvorgänge vorgeschlagen. Die erste unterscheidet zwischen Vorgängen, die innerhalb der Einzelfasern, zwischen den Einzelfasern und zwischen den Garnen stattfinden. Die zweite unterscheidet verschiedene Prozeduren der Fixierung: 1. durch vorherige Aufhebung und Wiederherstellung der Kohäsion des Faserstoffes oder des Veredelungsmittels, 2. durch Adhäsion des Veredelungsmittels an den Faserstoff mittels Nebenvalenz- oder Hauptvalenzkräften.

Über den Phenolaufschluß von Fichtenholz und die Kondensation von Phenol mit Lignin*.

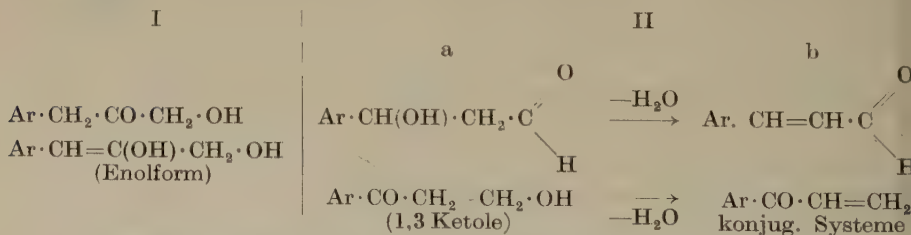
Von

A. Wacek und H. Däubner-Rettenbacher.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 18. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Je nach der Holzaufschlußmethode werden aus dem Lignin Derivate erhalten, von denen man annehmen muß, daß sie sich von einer ursprünglich in der Seitenkette des Phenylpropangerüsts vorhandenen 1,2-Ketolgruppierung (I „Acyloin“) oder aber von einem konjugierten System von Doppelbindungen (IIb) ableiten, welches allerdings in der Weise maskiert sein könnte, daß auch hier ein 1,3-Ketol (IIa „Aldol“) vorliegt, aus dem erst durch Wasserabspaltung das ungesättigte System entsteht.



1,2-Ketole wurden in veräthertem Form bei der Äthanolyse der verschiedensten Hölzer von *H. Hibbert* und seinen Mitarbeitern in reiner Form isoliert und identifiziert und insbesondere auch ihre leichte Isomerisierbarkeit über vermutliche Endiol-Zwischenstufen untersucht¹.

* Die Arbeit wurde durch die Beistellung der erforderlichen Mittel seitens der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle der genannten Gesellschaft bestens gedankt sei.

¹ A. M. Eastham, H. E. Fisher, M. Kulka und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **66**, 26 (1944).

Versuche über den Sulfitierungsvorgang an Modellsubstanzen², besonders aber über die alkalische Hydrolyse von synthetischen Sulfosäuren und Ligninsulfosäuren³, sprechen anderseits dafür, daß sich ein Teil der Ligninsulfosäuren von konjugierten Systemen (bzw. vielleicht 1,3-Ketolen) ableitet⁴. Zu diesen Systemen gehört der schon von *P. Klason* als Ligninbaustein vermutete Coniferylaldehyd, der auch in letzter Zeit von *E. Adler* und *L. Ellmer* über das Hadromal aus dem Holz isoliert werden konnte⁵.

Es erhebt sich nun die Frage, ob beide Gruppierungen, 1,2- und 1,3-Ketole, von vornherein nebeneinander im nativen Lignin vorhanden sind, oder ob die verschiedenen Derivate aus ein und derselben, vielleicht im Holzverband geschützten Gruppierung des „Protolignins“ während der Aufschlußreaktionen durch verschiedene Stabilisierung einer freiwerdenden labilen Anordnung entstehen.

Wir versuchten daher, eine solche vielleicht vorhandene labile Anordnung durch möglichst milde Reaktionen im Moment der Freilegung abzufangen. Einer der schonendsten Holzaufschlüsse ist der mit Phenol, der schon bei sehr niedrigen Temperaturen und in kurzer Zeit vor sich geht. Da das Phenol mit dem Lignin kondensiert wird, konnte man erwarten, bei einem Abbau des Phenollignins das Phenol in Form von Derivaten, die einen Rückschluß auf die Kondensationsweise zulassen, wiederzufinden, da dabei viel leichter zu fassende aromatische Bruchstücke auftreten mußten.

Nach älteren Patenten bzw. Untersuchungen von *F. A. Bühler*, *R. Hartmuth*, *M. Renker*, *K. Jonas*, *L. Kolb* und Mitarbeitern, *E. Legeler*⁶, die teils von technischen, teils von analytischen Gesichtspunkten den Phenolaufschluß bearbeiteten, hat zuerst *A. Hillmer*⁷ systematische Reihenversuche hauptsächlich qualitativer Art im Hinblick auf die Verwendbarkeit mehrwertiger und substituierter Phenole, verschiedener Katalysatoren usw. durchgeführt. Er stellt auch Überlegungen über die Art des Eintrittes des Phenols in den Ligninbaustein an, wobei er die Bildung neuer aromatischer Ringe vermutet, die durch Kondensation des Phenolkerns mit einer aliphatischen Seitenkette des Lignins unter Wasseraustritt zustandekämen. Da dabei aber auch die phenolische Hydroxylgruppe beteiligt sein sollte, die, wie die experimentellen Befunde

² *K. Kratzl*, *H. Däubner* und *U. Siegens*, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).

³ *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. **78**, 376, 406 (1948). — *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 392 (1948).

⁴ *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, J. Polymer Sci. **3**, 539 (1948). — *E. Adler* und *S. Häggroth*, Acta chem. Scand. **3**, 86 (1949).

⁵ Acta chem. Scand. **2**, 839 (1948).

⁶ Literatur siehe bei *I. Buckland*, *F. Brauns* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 61 (1935).

⁷ Cellulosechemie **6**, 169 (1925).

zeigen, erhalten bleibt, so wird diese Anschauung später besonders von *E. Wedekind*, *O. Engel*, *K. Storch* und *L. Tauber*⁸ abgelehnt und eher eine Reaktion des paraständigen Wasserstoffatoms des Phenols mit einer Carbonylgruppe des Lignins für möglich erachtet.

F. Brauns und *H. Hibbert*⁹ und *J. Buckland*, *F. Brauns* und *H. Hibbert*⁶, die dann ausführliche Untersuchungen über Phenollignin durchführten, vermuten, daß auf ein Molekül Phenol, das in gleicher Weise wie bei der Alkoholyse der Alkoholrest in Form des Äthers gebunden wird, 3 Moleküle Phenol kommen, bei denen die Kondensation aber unter Erhaltung (vielleicht auch unter Sprengung eines Sauerstoffringes unter Neubildung) der phenolischen Hydroxylgruppe erfolgt.

Abbauversuche von Phenollignin, besonders auf oxydativem Wege, waren zwar unternommen worden⁸, doch waren sie ohne Erfolg geblieben, da ebenso wie beim Lignin selbst meist ein vollkommener Zerfall des Moleküls zu uncharakteristischen Bruchstücken eintrat.

Wir versuchten nun die Oxydation mit Nitrobenzol in alkalischer Lösung, die sich bei Lignin und Holz als brauchbar erwiesen hatte, auch beim Phenollignin. Dabei konnten wir, wenn auch nur in geringer Menge, in den Abbauprodukten den Phenolbaustein wiederfinden und dabei Anhaltspunkte für die Art der Kondensation gewinnen.

Wir konnten vorerst bestätigen, daß das Phenol tatsächlich nicht einheitlich gebunden ist. Wird das nach dem Aufschluß gewonnene Phenollignin so lange mit Wasserdampf destilliert, bis im Destillat keine Spur Phenol mehr nachweisbar ist und kocht man dann das Produkt mit alkohol. Natronlauge einige Stunden am Rückflußkühler, so erhält man nach Abdestillieren des Alkohols und Ansäuern bei Wasserdampfdestillation neuerlich Phenol. Die Menge des durch diese Verseifung freigesetzten Phenols ist allerdings klein, sie beträgt bei dem ätherunlöslichen Anteil des Phenollignins ungefähr 1,5%, bei dem ätherlöslichen Anteil ungefähr 3,5% des Phenollignins.

Bei der Oxydation beider Phenolligninanteile mit Alkali-Nitrobenzol erhält man eine Säurefraktion, von der ein Teil aus der wäßrigen Lösung mit Benzol, der Rest mit Äther extrahierbar ist.

Der benzollösliche Anteil, von dem aus 20 g Phenollignin allerdings nur ungefähr 0,8 g erhalten wurden, ist teilweise kristallisiert und durch Abpressen auf Ton und Sublimieren wurde daraus eine Substanz erhalten, die als Salicylsäure identifiziert wurde. *Damit wäre also zumindest für einen Teil des Phenols eine —C—C-Kondensation in o-Stellung zum Phenolhydroxyl erwiesen.*

Um sicher zu sein, daß die aufgefundene Salicylsäure dem eingetretenen

⁸ Cellulosechemie **12**, 163 (1931).

⁹ Canad. J. Res., Sect. B **13**, 55 (1935).

Phenol und nicht dem Ligninmolekül entstammt, wurde die gleiche Oxydation dann mit einem Kresollignin bzw. einem p-Chlorphenollignin vorgenommen, die durch Aufschluß von Holz mit p-Kresol bzw. p-Chlorphenol erhalten worden waren. In diesem Falle wurden die zu erwartenden substituierten Salicylsäuren erhalten.

Der mit Äther extrahierte Anteil der Säurefraktion enthielt neben den am Geruch kenntlichen niederen aliphatischen Säuren beträchtliche Mengen Oxalsäure.

Die Kondensation von 1,2-Ketolen mit Phenolen ist besonders am Beispiel des Benzoinis häufig untersucht worden. *F. R. Japp* und *A. N. Meldrum*¹⁰ haben zuerst sowohl Phenol selbst wie auch mehrwertige Phenole zu dieser Kondensation herangezogen. Nach ihren Angaben entsteht mit Phenol unter Anwendung von 73%iger Schwefelsäure in guter Ausbeute p-Desylphenol, eine Orthokondensation soll hier überhaupt nicht stattfinden. Bei den mehrwertigen Phenolen tritt hingegen diese und dann Ringschluß zu Cumaronen ein. Diese letzte Reaktion hat dann *O. Dischendorfer*¹¹ mit seinen Mitarbeitern mit vielen substituierten und mehrwertigen Phenolen, auch Naphtholen, untersucht. Mit Phenol selbst liegen aber keine Angaben aus späterer Zeit vor.

Bei der Wiederholung der Kondensation nach *Japp* und *Meldrum* erhielten wir sowohl bei genauer Einhaltung ihrer Angaben wie auch bei Variation in bezug auf Zeit, Temperatur, Rühren usw. zu einem großen Teil immer sulfurierte Produkte. Aus den nicht sulfurierten Anteilen konnte nach den Angaben von *Japp* und *Meldrum* aus Benzol + Petroläther kein Kristallisat erhalten werden. Aus Eisessig konnten in kleiner Menge kristallisierte Anteile gewonnen werden, die zum größten Teil aber ganz andere Schmelzpunkte als das erwartete p-Desylphenol hatten. Bei Destillation im Vakuum ging bei 250 bis 270° (10 mm) eine Fraktion über, die erstarrte. Dieselbe Substanz wird auch nach Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure im Bombenrohr aus dem aufgearbeiteten und im Vakuum destillierten Rückstand erhalten. Sie schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 122 bis 124° und erwies sich als das von *B. J. Arventi*¹² auf anderem Wege erhaltene 2,3-Diphenylcumaron.

Im Gegensatz zu den Angaben von *Japp* und *Meldrum* tritt also auch bei Phenol o-Kondensation mit Benzoin auf, und zwar anscheinend überwiegend. In ausgezeichneter Ausbeute erhält man das 2,3-Diphenylcumaron aus den beiden Komponenten, wenn man als Kondensationsmittel Borsäureanhydrid verwendet, das *O. Dischendorfer*¹³ in letzter

¹⁰ J. chem. Soc. London **75**, 1035 (1899).

¹¹ Literaturangaben bei *O. Dischendorfer*, *H. Hinrichs* und *J. Schewtshenko*, Mh. Chem. **75**, 31 (1944).

¹² Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 598 (1936).

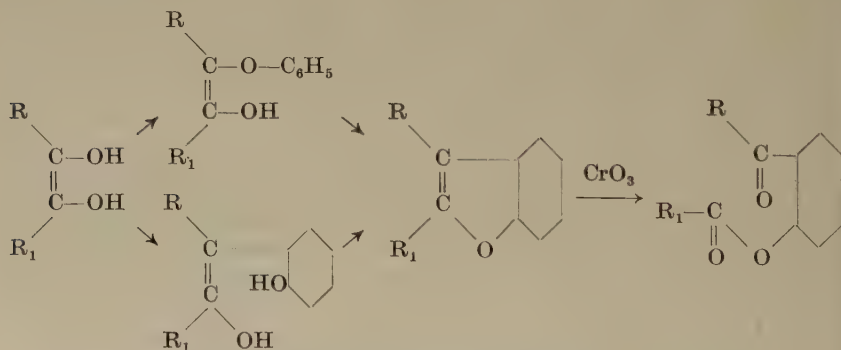
¹³ *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*, Mh. Chem. **80**, 58 (1949).

Zeit für ähnliche Zwecke heranzieht. Es werden dabei die Sulfurierungen vermieden.

Eine Kondensation mit Phenol mit geringen Mengen konz. Salzsäure, und bei 80° wie bei Lignin, ist bei Benzoin undurchführbar, man erhält unveränderte Ausgangsstoffe.

Hingegen läßt sich Holz bei Zusatz von Borsäureanhydrid glatt mit Phenol aufschließen.

Da bei Phenol eine o-Kondensation mit 1,2-Ketolen somit bewiesen war, könnte auch die o-Kondensation mit Lignin auf einer Reaktion des Phenols mit einer solchen in den *Hibbertschen* Bausteinen ja auch aufgefundenen Gruppierung beruhen, wenn auch die Kondensationsbedingungen im Falle des Holzaufschlusses viel mildere sind. Wir vermuteten, daß die verschiedene Bindungsart des Phenols im Phenollignin vielleicht auf einer stufenweisen Kondensation beruht, wobei in der ersten Stufe teils ätherartige, teils —C—C-Verknüpfung eintritt und daß die an einem Enolhydroxyl befindliche Ätherbrücke alkalisch verseifbar wäre.



Bei weiterer Kondensation würde aus beiden Formen dann ein Cumaronderivat entstehen und bei Zutreffen dieser Annahme bei längerer Kondensation das verseifbare Phenol verschwinden. Bei einem Holzaufschluß, bei dem wir die Erhitzungsdauer von 30 Min. auf 3 Stdn. steigerten, erhielten wir aber ebenfalls ein Phenollignin, das nach alkalischer Verseifung neuerlich Phenol abgab. Auch der oxydative Abbau nach *Freudenberg* ergab ungefähr die gleichen Mengen an Vanillin, Salicylsäure und niederen Säuren.

Wird die Lösung von Phenollignin in Phenol nach Abtrennung von Holz unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure noch 5 Stdn. bei 80° weiterbehandelt, dann erhält man allerdings ein Phenollignin, aus dem durch alkalische Verseifung kein Phenol mehr abgespalten werden kann.

Interessanterweise kondensiert 2,4-Dimethylphenol nicht mit Benzoin, obwohl eine der o-Stellen zum Phenolhydroxyl unbesetzt ist und ebenso läßt sich mit diesem Phenol Holz nicht aufschließen.

Die alkalische Hydrolyse von Holz ergibt nur sehr wenig Vanillin¹⁴, so daß die „reversible Aldolgruppierung“ des Coniferylaldehyds in freier Form offenbar nur zu einem geringen Teile im Holz vorliegt. Erst durch die Sulfittierung wird diese Gruppierung in größerem Ausmaß gebildet und daher die Vorbedingung für eine größere Vanillinausbeute gegeben. Wir unterwarfen nun auch sowohl den wasserlöslichen, wie den wasserunlöslichen Teil des Äthanollignins und ebenso p-Chlorphenollignin einer alkalischen Kochung unter Luftausschluß, um zu sehen, ob bei diesen Aufschlüssen die Vanillin liefernde Gruppierung präformiert wird. Es wurde in beiden Fällen sehr wenig bzw. gar kein Vanillin erhalten, obwohl bei Oxydation mit Alkali-Nitrobenzol die normalen Ausbeuten erzielt werden konnten, Veränderungen oder Kondensationen des Kerns also nicht eingetreten waren. Die von *Hibbert* in den durch Äthanolyse gewonnenen, sich übrigens auch vom Azylointypus ableitenden Bausteinen nachgewiesene Äthoxylgruppe macht dies verständlich. Sie kann nicht wie die Sulfogruppe hydrolytisch abgespalten werden und so über das Aldol zum Coniferyltypus führen. Auch beim Phenollignin ist offenbar diese Gruppierung blockiert.

Dafür spricht auch, daß sich der wasserunlösliche Teil des Äthanollignins unter den Bedingungen des Phenolaufschlusses anscheinend nicht mit p-Chlorphenol kondensieren läßt, denn wir erhielten bei einem solchen Versuch die gleiche Menge, von der wir ausgegangen waren, zurück.

*O. Dischendorfer*¹¹ hat für den Konstitutionsbeweis der verschiedenen bei seinen Kondensationen erhaltenen Cumaronderivate die Oxydation mit Chromsäure herangezogen. Dabei wird die Doppelbindung gesprengt und einerseits ein Keton, andererseits eine veresterte Phenolgruppe erhalten. Diese Reaktion wäre für ein Phenollignin, in dem die enolische Doppelbindung der Seitenkette durch die Bildung eines Cumaronringes fixiert worden wäre, besonders interessant, weil dadurch die —C—C—Bindung der Seitenkette gelöst und in eine verseifbare Esterbindung umgewandelt werden könnte. Nach Verseifung wäre daher eine Aufteilung in verhältnismäßig niedrigmolekulare Bruchstücke möglich. Wir unterwarfen daher Phenollignin der Chromsäureoxydation und kochten das Reaktionsprodukt mit alkohol. Lauge. Aus der wäßrig-alkalischen Lösung des Reaktionsproduktes wurde teils durch Kohlensäure, teils durch Salzsäure ein Fällungsprodukt erhalten. Die getrockneten Substanzen ließen sich aber auch im Vakuum bis 300° weder sublimieren

¹⁴ *E. Adler* und *S. Häggroth*, Acta chem. Scand. **3**, 86 (1949).

noch destillieren, waren also offenbar noch zu hochmolekular. Diese Versuche, auch mit anderen oxydativen Sprengungsmethoden, werden fortgeführt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Phenollignin.

470 g Phenol werden auf 80° erwärmt, 5 ccm konz. Salzsäure zugefügt und unter gutem Rühren 60 g durch längere Zeit bei 90° getrocknetes, entharztes Fichtenholzmehl zugefügt, wobei sich der Brei rasch dunkelgrün und schließlich braunviolett färbt. Nach 30 Min. wird durch eine vorgewärmte Nutsche rasch abgesaugt, der Rückstand mit auf 80° erwärmtem Phenol und dann mit Aceton und Alkohol nachgewaschen.

Die Lösungsmittel werden vom Filtrat abdestilliert (der Hauptteil des Phenols im Vak. bei einer Außentemp. von 110°), der Rückstand mit 700 ccm Aceton aufgenommen (Lösung A) und durch Eingießen in 400 ccm absolutem Äther gefällt. Nach Dekantieren wird abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen, wobei der zuerst harzige Rückstand in ein helles Pulver übergeht (zirka 22 g „ätherunlösliches“ Phenollignin). Vom Filtrat wird der Äther und schließlich mit Wasserdampf das restliche Phenol abdestilliert, wobei ein schwarzbraunes Harz verbleibt, das hier als „ätherlösliches“ Phenollignin bezeichnet wird. [Bei stärkerer Verdünnung der ursprünglichen Acetonlösung (A) mit Äther fällt mehr in diesem unlösliches Phenollignin aus, doch sind dazu sehr große Mengen Äther notwendig, so daß wir uns mit der angegebenen Trennung begnügten.]

In analoger Weise wurde das p-Kresollignin (60 g Holz, 5 ccm HCl, 540 g p-Kresol, 80°, 30 Min.) und p-Chlorphenollignin (30 g Holz, 2,5 ccm HCl, 315 g p-Chlorphenol, 80°, 30 Min.) hergestellt. Das p-Chlorphenollignin hatte einen Methoxylgehalt von 6,6% und einen Chlorgehalt von 10,62%. Ausbeute 13 bis 14 g.

Oxydation mit Nitrobenzol-Alkali.

Die Oxydation wurde in der von K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler¹⁵ angegebenen, die Aufarbeitung in der schon früher von uns beschriebenen Weise durchgeführt¹⁶ (z. B. 10 g Phenollignin, 400 ccm 8%ige NaOH, 12 ccm Nitrobenzol, 3 Std., 165°).

Der Hauptanteil der Salicylsäuren (Salicylsäure, p-Kresotinsäure und 5-Chlorsalicylsäure) war in der benzollöslichen Säurefraktion. Die Säuren wurden durch Vakuumsublimation gereinigt und mit Mischschmelzpunkt identifiziert.

Kondensation von Phenol und Benzoin mit Borsäureanhydrid (2,3-Diphenylcumaron).

Phenol (3,5 g) und Benzoin (7 g) werden zusammengeschmolzen, mit Borsäureanhydrid (1,3 g) verrührt und 1 Std. auf 150 bis 160° gehalten. Die erkaltete Schmelze wird mit verd. Natronlauge behandelt, in der ein kleiner Teil in Lösung geht, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 118°) oder besser im Vakuum destilliert (10 mm,

¹⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

¹⁶ A. v. Wacek und K. Kratzl, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 891 (1943); **77**, 516 (1944).

240 bis 250°) und dann umkristallisiert (Schmp. 122 bis 124°). Dieselbe Substanz wurde aus Ansätzen, die nach *Japp* und *Meldrum* mit Schwefelsäure kondensiert wurden, überwiegend gewonnen.

$C_{20}H_{14}O$. Ber. C 88,85, H 5,22. Gef. C 88,40, 88,70, H 5,38, 5,22.

Aus der alkalischen Waschflüssigkeit fiel durch Einleiten von CO_2 kein p-Desylphenol aus.

Aufschluß von Holz mit Phenol und Borsäureanhydrid.

Entharztes Fichtenholzmehl (20 g), bei 40° im Vak. getrocknet, wurde mit geschmolzenem Phenol (160 g) durchgeknetet und bei 120° Borsäureanhydrid (2 g) zugefügt, worauf unter Rühren 5 Stdn. auf 150 bis 160° erhitzt wird. Nach Filtration wird der Rückstand mit Alkohol und Aceton nacheinander gewaschen und nach Abdestillieren der Lösungsmittel der Rückstand mit der Hauptmenge vereint. Das Phenol wird dann wie bei Phenollignin angegeben, der letzte Rest durch Wasserdampfdestillation entfernt. Ausbeute ungefähr 7,5 g mit einem Methoxylgehalt von 10,85%.

Die alkalische Hydrolyse der Ligninpräparate.

Diese Hydrolyse wurde in der von *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*¹⁷ beschriebenen Weise durchgeführt. Die Präparate wurden zuerst 4 Stdn. mit 4%iger und dann noch einige Stdn. mit 24%iger Natronlauge unter Durchleiten eines sorgfältig von Sauerstoff befreiten Stickstoffstroms in einem auf 140° gehaltenen Ölbad erhitzt und durch einen Kühler kontinuierlich die Spaltprodukte in eine mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschickte Vorlage überdestilliert. Durch einen Tropftrichter im Kolben wird die Flüssigkeitsmenge in diesem konstant gehalten. Acetaldehyd, der bei Modellsubstanzen vom Adoltypus und bei Ligninsulfosäuren als Spaltprodukt gut faßbar war, wurde weder bei p-Chlorphenollignin noch bei Äthanollignin gefunden. Bei analoger Aufarbeitung der alkalischen Lösungen auf Vanillin wie bei den Oxydationsansätzen wurde bei p-Chlorphenollignin ganz wenig, bei Äthanollignin gar kein Vanillin gefunden.

¹⁷ Mh. Chem. 80, 622 (1949).

Zur Kenntnis der Fluoreszenz von Salzen des 8-Oxychinolins.

Von

H. Zocher, F. Feigl und C. Török.

Laboratorio da Produção Mineral Ministerio da Agricultura,
Rio de Janeiro, Brasil.

(Eingelangt am 18. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Seit der Einführung des Oxins als analytisches Reagens durch *F. L. Hahn* (1926) und *R. Berg* (1927) ist eine große Anzahl von Publikationen erschienen über seine Verwendung¹ für den Nachweis von Metallen und bei gravimetrischen, maßanalytischen und kolorimetrischen Bestimmungen. Neuerdings hat *Goto*² gezeigt, daß die Fluoreszenz gewisser Metalloxinate ebenfalls für analytische Zwecke herangezogen werden kann. Er hat Tüpfelreaktionen beschrieben, die auf der außerordentlich starken Fluoreszenz der betreffenden Oxinate beruhen.

Eine Durchsicht der Literatur ergab, daß die Angaben über die Fluoreszenz der Salze des Oxins teils unvollständig, teils widersprechend sind. Unter anderem scheint es bisher unbekannt zu sein, daß viele Salze von Säuren mit Oxin eine starke Fluoreszenz zeigen³. Es erschien daher wünschenswert, eine Überprüfung der Fluoreszenz der Salze des Oxins vorzunehmen.

Zur Untersuchung wurden die betreffenden Oxinverbindungen in reiner Form hergestellt und unter dem ultravioletten Licht der Quarzlampe (*Hanovia Utility Model Quartz Lamp*) untersucht.

Metallsalze des Oxins (vgl. Tab. 1).

Die Metallsalze wurden nach den in der Literatur vorliegenden Angaben (vgl. *R. Berg*⁴) hergestellt. In den Fällen, wo keine solchen Angaben vorhanden waren, wird die Herstellungsart angegeben.

¹ *F. Welcher*, Organic Analytical Reagents, Vol. I. New York. 1947.

² *H. Goto*, Chem. Abstr. **35**, 1720 (1941).

³ Vgl. *Jack de Ment*, Fluorochemistry, S. 179. New York. 1945.

⁴ *R. Berg*, Das Oxychinolin-(Oxin). Stuttgart. 1935.

Die Herstellung von Lithium-, Natrium- und Kaliumoxinat geschah folgendermaßen: Zu einer alkohol. Lösung des betreffenden Alkalis wurde eine konz. alkohol. Oxinlösung im Überschuß zugefügt und dann mit Äther gefällt. Der Niederschlag wurde mit Äther oxinfrei gewaschen.

Lithiumoxinat zeigt eine intensive, blaue Fluoreszenz, die analoge Natriumverbindung fluoresziert auch sehr stark, aber mit weißlich-blauer Farbe, während das Kaliumsalz stark grünlichweiß fluoresziert. Die Intensität der Fluoreszenz nimmt von Lithium bis Kalium ab. Durch Erhitzen verwandelt sich die Fluoreszenzfarbe aller drei Verbindungen in goldgelb. Die Alkalisalze sind vor dem Erhitzen praktisch unlöslich in organischen Lösungsmitteln, nach dem Erhitzen lösen sie sich mit gelber Fluoreszenz. Offensichtlich entstehen diese Salze als Hydrate und gehen durch Erhitzen in die Anhydride über.

Werden diese Hydrate in absol. Alkohol oder Benzol zum Sieden erhitzt, so erhält man auch gelb fluoreszierende Lösungen. Läßt man diese Lösungen an der Luft verdampfen, so erscheinen blau fluoreszierende Kriställchen.

Mit der Zeit büßen die Natrium- und Kaliumsalze etwas von ihrer Fluoreszenz ein. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Oxydation des Oxins in dem alkalischen Milieu. Die Fluoreszenz des Lithiumsalzes, welches wenig löslich ist, dunkelt mit der Zeit nicht nach.

Das Silberoxinat, aus schwach ammoniakal. Lösung gefällt, besitzt eine intensive gelbgrüne Fluoreszenz und löst sich in Chloroform mit orangefarbiger Fluoreszenz. Erhitzen des festen Salzes (die Anhydride entstehen im allgemeinen bei 150—200°) ruft keine Änderung der Fluoreszenz hervor.

Die Oxinate der Metalle der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems wurden aus ammoniakal. Lösung mit alkohol. Oxinlösung gefällt. Beim Beryllium wurde mit Tartrat, bei Magnesium mit Ammonchlorid maskiert. Das gefällte Berylliumoxinat zeigt eine starke, grünlichgelbe Fluoreszenz, sehr ähnlich der Fluoreszenz von Aluminiumoxinat. Das Salz ist löslich in Chloroform mit intensiv gelber Fluoreszenz. Wird das Salz gewaschen und getrocknet, so verliert es bald seine Fluoreszenz; auch nach *Berg* ist das Berylliumsalz wenig stabil.

Das frisch gefällte Magnesiumsalz fluoresziert stark goldgelb, doch verwandelt sich seine Fluoreszenzfarbe in feuchtem Zustande nach einigen Stunden in ein intensives Blaugrün. Eine Schmelze von Oxin mit Magnesiumoxyd liefert auch ein gelb fluoreszierendes Oxinat.

Nach *Berg* fällt das Magnesiumoxinat mit 4 Molekülen Kristallwasser aus und verliert 2 Moleküle bei 100° C; wird das Salz bei 140° C getrocknet, so büßt es sein gesamtes Kristallwasser ein und bildet das Anhydrid. Nach unserer Beobachtung ruft die Trocknung bei 100° C eine schwache Verschiebung der Fluoreszenzfarbe nach Grün hervor.

Die Anhydridform zeigt eine starke goldgelbe Fluoreszenz und ist löslich in organischen Lösungsmitteln mit goldgelber Fluoreszenz.

Die Oxinate von Calcium, Strontium und Barium werden aus ammoniakal. Lösung gefällt und zeigen sofort starke blaue Fluoreszenz. Die Fluoreszenz des Calciumoxinats ist ein wenig grünlich, diejenige von Barium ist rein blau, ähnlich der von Lithiumoxinat.

Die Intensität der Fluoreszenz in der Reihe Magnesium, Calcium, Strontium, Barium erreicht das Maximum bei Calcium. Strontium nimmt eine Mittelstellung ein. Durch Erhitzen verwandelt sich die Fluoreszenzfarbe von allen Salzen in Gelb. Die Anhydride lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Fluoreszenz. Es ist bemerkenswert, daß die Farbe sämtlicher Anhydride in natürlichem Licht viel intensiver gelb ist als die der entsprechenden hydratisierten Salze.

Die aus ammoniakal. Lösung frisch gefällten Zink- und Cadmiumoxinate besitzen meist gelbe Fluoreszenz, die sich rasch in eine leuchtend grüne verwandelt. Die Intensität der Fluoreszenz ist beim Zink größer. Auch hier erhält man durch Erhitzen die Anhydride, in beiden Fällen von goldgelber Fluoreszenz. Sie sind wiederum, im Gegensatz zu den Hydraten, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Das Aluminiumoxinat, aus der mit Weinsäure maskierten ammoniakal. Lösung gefällt, ist ein Anhydrid. Es fluoresziert intensiv gelb und ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Fluoreszenz.

Das Thallium-(1)-oxinat, hergestellt aus in Alkohol suspendiertem Carbonat mit alkohol. Oxinlösung, zeichnet sich dadurch aus, daß die Lösungen in organischen Lösungsmitteln eine gelbe Fluoreszenz besitzen, während das feste Salz gar keine Fluoreszenz zeigt.

Das hydratische Titanyloxinat $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fluoresziert sehr schwach. Die Farbe ist in natürlichem Licht dunkelorange.

Das hydratische Zirkonoxinat fluoresziert blau; bei 110 bis 130° C getrocknet, liefert es das Anhydrid mit gelber Fluoreszenz, löslich in organischen Lösungsmitteln, ebenfalls mit gelber Fluoreszenz.

Das Thorium wird als $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ gefällt. Diese Verbindung besitzt eine sehr schwache gelbe Fluoreszenz; durch Erhitzen erhält man das reine Anhydrid mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz. Die Chloroformlösung zeigt auch eine starke Fluoreszenz.

Das Bleioxinat, dargestellt durch Fällung von Bleiacetatlösung mit alkohol.-ammoniakal. Oxinlösung, fluoresziert intensiv gelb. Die Chloroformlösung besitzt eine orangerote Fluoreszenz. Durch Erhitzen des festen Salzes erhält man ein Produkt mit roter Fluoreszenz, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein basisches Oxinat.

Die anderen Oxinate, besonders diejenigen von Kupfer, Mercur,

Wismut, Mangan, Eisen^{II} und Eisen^{III}, besitzen keine nennenswerte Fluoreszenz.

Das Stannooxinat (Sn^{II}) fällt aus ammoniakal., mit Tartrat maskierter Lösung aus und besitzt eine grüngelbe Fluoreszenz. Durch Erhitzen wird das Salz schwach orangefarbig fluoreszierend. Diese dunkelorange-farbige Substanz hydratisiert sich schnell und bildet ein Hydrat mit goldgelber Fluoreszenz.

Das Stannioxinat, aus schwach saurer Lösung gefällt, fluoresziert bläulichgrün; Ammoniakzugabe bewirkt die Bildung einer gelb fluoreszierenden Substanz. Wird diese erhitzt, so liefert sie eine Verbindung mit bläulicher Fluoreszenz.

Tabelle 1. Oxinate.

Fluoreszenz.

Metall	Hydrat	Anhydrid	Nach de Ment
Li	intensiv, blau	gelb	stark hellblau
Na	intensiv, weißlich-blau	gelb	—
K	intensiv, weißlich-grün	gelb	—
Ag	—	gelbgrün	mittelstark gelb
Be	—	stark, grünlichgelb	—
Mg	intensiv, grün	intensiv, goldgelb	intensiv goldgelb
Ca	intensiv, weißlich-blau	gelb	stark dunkelgrün
Sr	sehr stark, blaugrün	gelb	stark hellgrün
Ba	sehr stark, blau	gelb	—
Cd	intensiv, grün	goldgelb	stark gelbgrün
Al	—	intensiv, gelb	matt bläulichbraun
Tl ^I	—	schwach, orange gelb	—
Zr	intensiv, blaugrün	gelb	gelblich
Th	—	gelbgrün	schwach dunkelcreme
Sn ^{IV}	—	grünblau	—
Pb	—	stark gelb	—

Oxinsalze von Säuren (vgl. Tab. II).

Oxin bildet, entsprechend seinem amphoterem Charakter, auch Salze mit Säuren. Eine Anzahl von diesen Verbindungen zeigt eine intensive Fluoreszenz. Bemerkenswert ist, daß sämtliche Salze des Oxins mit Säuren in kristallisiertem Zustand fluoreszierend sind, während in Lösung oder Schmelze keine Fluoreszenz auftritt. Es mag sein, daß eine Verschiedenheit in der Konstitution der Moleküle in festem und gelöstem Zustande besteht; nicht ausgeschlossen ist, daß in wäBr. Lösung Hydrolyse, in organischen Lösungsmitteln oder Schmelze Spaltung in Säure und

Oxin eintritt. Freies Oxin löscht infolge seiner starken Ultraviolettabsorption die Fluoreszenz.

Oxinfluorid erhält man leicht aus alkohol. Oxinlösung durch Zugabe von Fluorwasserstoffsäure und nachheriger Fällung mit Äther. Das Salz fluoresziert intensiv bläulichweiß.

Oxinchlorid wird in analoger Weise hergestellt, besitzt eine bläulich-weiße Fluoreszenz in frischem Zustande, die aber mit der Zeit (und im Kontakt mit der Luft) in Gelb übergeht.

Auch das Oxinjodid kann in analoger Weise gewonnen werden. Der Niederschlag fluoresziert bläulichweiß. Die Isolierung des Salzes war aber nicht möglich, da das Produkt ungemein hygroskopisch ist und bei Luftkontakt vollkommene Hydrolyse erleidet.

Mit Salpetersäure erhält man ebenfalls ein brillantgrün fluoreszierendes Salz.

Mit Schwefelsäure wurden zwei Salze gewonnen, sowohl das bekannte neutrale, als auch ein Bisulfat. Das neutrale Salz zeigt eine schwache, orangefarbige Fluoreszenz, wohingegen das Bisulfat intensiv grünlich-weiß fluoresziert.

Das Oxinperchlorat wurde auf ähnliche Weise dargestellt. Das Salz hat eine intensive blaue Fluoreszenz.

Das Oxinphosphat ist gelb im natürlichen Lichte und fluoresziert nicht.

Kristallisierte Borsäure reagiert mit der Schmelze von Oxin im Wasserbade nach einigen Stunden. Es bildet sich eine grün fluoreszierende Masse. Die benzolische Lösung besitzt dieselbe Fluoreszenz; nach Eindampfen hinterbleiben intensiv fluoreszierende Kristalle. Beim Stehen an der Luft büßt das Schmelzprodukt bald seine Fluoreszenz ein, wahrscheinlich infolge von Hydrolyse. Die wäßr. und alkohol. Lösungen weisen keine Fluoreszenz auf.

Mit Selensäure und seleniger Säure wurden aus der Oxinschmelze orangefarbige, schwach fluoreszierende Verbindungen erhalten. Die Fluoreszenz der Verbindung mit seleniger Säure ist etwas stärker und mehr gelb.

Auch organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Trichlor-essigsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Laurylsäure, reagieren mit Oxin; es entstehen gelbe, meist fluoreszierende Lösungen, aber es war nicht möglich, die so gebildeten Verbindungen zu isolieren.

Das Oxinoxalat, aus alkohol. Lösung mit Äther gefällt, bildet gelbe Kristalle ohne Fluoreszenz.

Das Tartrat wurde analog dargestellt. Die Verbindung hat eine nicht sehr intensive grüngelbe Fluoreszenz.

Das Salicylat wurde durch Erhitzen der benzolischen Lösung der Komponenten gewonnen. Das mit Benzol gewaschene Produkt hat eine gelbe Farbe und orangegelbe Fluoreszenz.

Auf ähnliche Weise wurde auch ein Salz mit Phthalsäure erhalten. Die Verbindung fluoresziert orangefarben.

Das Pikrat, ebenfalls aus benzolischer Lösung gewonnen, liefert gelbe Kristalle ohne Fluoreszenz.

Tabelle 2. Oxinsalze mit Säuren.

Säure	Farbe	Fluoreszenz	Nach de Ment
HF	weiß → grüngelb	intensiv blau	—
HCl	weiß → gelb	brillantgelb (anfangs weißl.-blau)	—
HF	weiß	intensiv weiß	—
HNO ₃	weiß	intensiv blaugrün	—
H ₂ SO ₄ neutr. Sulfat	gelbgrün	schwach orange	orange
Saures Sulfat	gelb	grünlich, weiß	—
HClO ₄	weiß	intensiv blau	—
H ₃ PO ₄	gelb	ohne Fluoreszenz	—
H ₃ BO ₃	weiß	stark grün	—
H ₂ SeO ₄	gelb	stark orangegelb	—
H ₂ SeO ₃	orangegelb	orangegelb	—
Oxalsäure	gelb	ohne Fluoreszenz	—
Weinsäure	gelb	grüngelb	—
Salicylsäure	gelb	orange	—
Phthalsäure	gelb	orangerot	—
Pikrinsäure	gelb	ohne Fluoreszenz	—

Zusammenfassung.

Aus unserer Untersuchung ergibt sich die Regel, daß die Metall-oxinathydrate kurzwelligere Fluoreszenz aufweisen (grünblau), als die entsprechenden Anhydride. Die Anhydride besitzen gelbe Fluoreszenz und lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Fluoreszenz. Wenn ein Salz Hydrate bildet, so besitzt das Anhydrid eine weniger intensive Fluoreszenz. Die Oxinate von Aluminium und Beryllium, die nur als Anhydride auftreten, weisen aber eine intensive Fluoreszenz auf.

Es wurde eine Reihe von Salzen mit nichtkomplexen Säuren hergestellt. Die Fluoreszenz solcher Salze ist zum Teil außerordentlich stark und steht der von Metalloxinaten nicht nach. Der Farbton der Fluoreszenz umfaßt die ganze Skala von blau über grün bis orangerot.

1871. The first of the year was a very dry one, and the
season was generally unfavorable for the crops. The
winter was also very dry, and the spring was not
very favorable for the crops. The summer was
very dry, and the autumn was not very favorable
for the crops. The year was generally unfavorable
for the crops.

The second of the year was a very dry one, and the
season was generally unfavorable for the crops. The
winter was also very dry, and the spring was not
very favorable for the crops. The summer was
very dry, and the autumn was not very favorable
for the crops. The year was generally unfavorable
for the crops.

The third of the year was a very dry one, and the
season was generally unfavorable for the crops. The
winter was also very dry, and the spring was not
very favorable for the crops. The summer was
very dry, and the autumn was not very favorable
for the crops. The year was generally unfavorable
for the crops.

The fourth of the year was a very dry one, and the
season was generally unfavorable for the crops. The
winter was also very dry, and the spring was not
very favorable for the crops. The summer was
very dry, and the autumn was not very favorable
for the crops. The year was generally unfavorable
for the crops.

Klemenc, A. Glimmlichtelektrolyse XIV. Das Verhalten von Natriumchlorit	122
Klobusitzky, D. v. Eine automatische Kristallisationseinrichtung für industrielle Zwecke	129
Koller, L. und F. Halla. Die Tautomerie des Diphenylthioharnstoffs ..	132
Mark, H. Viskosität und Molekulargewicht makromolekularer Lösungen	140
Meyer, Kurt H., M. Studer und A. J. A. van der Wyk. Über die Auflösung der Cellulose in organischen Lösungsmitteln.....	151
Milazzo, G. und L. Paoloni. Volumetrische Mikroanalyse des Iridiums.	155
Modern, F., G. Ruff und A. Gatti. Die Reinigung und Konzentration des Tetanustoxoids.....	165
Müller, A., R. Syrovatka und Elisabeth Wlasak. β -[4-Oxycumarinyl-(3)]-propionsäure und γ -[4-Oxycumarinyl-(3)]-buttersäure. 2. Mitt. über 4-Oxycumarine	174
Pantlitschko, M. und J. Matula. Untersuchungen an hochgereinigten Glykogensolen	179
Samec, M. Veränderungen der Molekülgestalt bei chemischen Umsetzungen der Stärkesubstanzen	195
Schmid, L., H. Michl und Gertrude Zwettler. Über ein Antigen von Brucella abortus Bang	198
Schwarzenbach, G. und J. Zure. Die Pyro- und die Unterphosphorsäure im Vergleich mit organischen Diphosphonsäuren	202
Seelich, F. und Friedl Hendler. Über die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Bildung und Struktur von Molekülschichten der Arachin- und der Stearinsäure. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsmöglichkeiten an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten.)..	213
Signer, R., A. Aeby, F. Opderbeck und H. Studer. Aufteilung der Cellulose in Moleküle und größere Teilchen bei der Veresterung	232
Skrabal, A. Das Prinzip der totalen Reversibilität und das Wegscheider-sche Paradoxon	239
Spiegel-Adolf, Mona. Physikalisch-chemische Untersuchungen an wasserlöslichen Chlorophyllderivaten.....	246
Strebinger, R. und E. Orth. Eine neue Verwendung des Elektronenmikroskops in der analytischen Chemie	254
Valko, E. I. Zur Systematik der Chemie der Textilveredelung.....	260
Wacek, A. und H. Däubner-Rettenbacher. Über den Phenolaufschluß von Fichtenholz und die Kondensation von Phenol mit Lignin.....	266
Zocher, H., F. Feigl und C. Török. Zur Kenntnis der Fluoreszenz von Salzen des 8-Oxychinolins	274

Soeben erschienen:

Der Aufbau der Materie

Von

Prof. Dr. **K. W. F. Kohlrusch**, Graz

Mit 120 Textabbildungen. X, 306 Seiten. 1950

(V. Teil der „Ausgewählten Kapitel aus der Physik“. Nach Vorlesungen an der Technischen Hochschule Graz, herausgegeben von Prof. Dr. **K. W. F. Kohlrusch**, Graz)

S 45.—, sfr. 14.—, \$ 3.30, DM 13.50

Mit diesem Band wird die Reihe „Ausgewählte Kapitel aus der Physik“ vollständig.

Früher erschienen:

I. Teil: **Mechanik**. Mit 35 Textabbildungen. V, 105 Seiten. 1947.

S 16.—, sfr. 6.60, \$ 1.60, DM 4.80

II. Teil: **Optik**. Mit 73 Textabbildungen. VI, 146 Seiten. 1948.

S 20.—, sfr. 9.60, \$ 2.20, DM 6.—

III. Teil: **Wärme**. Mit 35 Textabbildungen. VI, 127 Seiten. 1948.

S 18.—, sfr. 9.—, \$ 2.10, DM 6.—

IV. Teil: **Elektrizität**. Mit 115 Textabbildungen. VIII, 253 Seiten. 1948.

S 36.—, sfr. 16.—, \$ 3.70, DM 9.60

Aus den Besprechungen zu Band 4, Elektrizität:

„... Auf knappem Raum wird eine große Anzahl von Tatsachen und Theorien gebracht. Der Vorzug des Buches liegt wiederum in der meisterhaften Sprache und Darstellung des Stoffes, so daß es dem Studenten ein leichtes sein muß, in diesen wichtigen Abschnitt der Physik einzudringen.“

Österreichische Chemiker-Zeitung

Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen

Von

Prof. Dr. **P. Gombás**, Budapest

Mit 59 Textabbildungen. VIII, 406 Seiten. 1949

S 186.—, sfr. 80.—, \$ 18.60, DM 58.50

Geb. S 195.—, sfr. 85.—, \$ 19.50, DM 60.—

Zu beziehen durch jede Buchhandlung